

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

19. 01. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 50 722.1

**Anmeldetag:** 30. Oktober 2003

**Anmelder/Inhaber:** Covion Organic Semiconductors GmbH,  
65929 Frankfurt/DE

**Bezeichnung:** Metallkomplexe

**IPC:** C 07 F, H 01 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Dezember 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

## Beschreibung

## 5 Metallkomplexe

Chelatkomplexe und Organometallverbindungen werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Auto-Radios bzw. Digitalkameras mit "Organischem Display" der Firmen Pioneer und Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.

Eine Entwicklung hierzu ist die Verbesserung von Elektronentransportmaterialien und blauen Singulettemittern auf Basis von Metall-Chelatkomplexen, wobei hier insbesondere Aluminium- und Lanthan-Chelat-Komplexe von Interesse sind.

Eine weitere Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

In beiden Fällen muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Chelat-Komplexen bzw. Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse ist dies jedoch, vor dem Hintergrund der Knappheit der Edelmetalle Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium, Palladium, Platin, und Gold.

In der Literatur wurden bis jetzt zwei grundlegende Bautypen von OLEDs, die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzemitter als farbgebende Komponenten enthalten, beschrieben, die sich in ihrem Schichtaufbau unterscheiden. Diese OLED-Typen werden z.B. in DE 10261545.4 ausführlich beschrieben.

Die Kenndaten der OLEDs gemäß dem Stand der Technik zeigen unter anderem folgende Schwachpunkte auf:

1. Die operative Lebensdauer ist in den meisten Fällen noch deutlich zu gering, was einer Einführung von OLEDs im Markt entgegensteht.
2. Aus den Effizienz-Helligkeits-Kurven geht hervor, daß die Effizienz mit steigender Helligkeit häufig stark abnimmt. Dies bedeutet, daß die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Lap-Tops etc.) voraus. Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Bei der oben erläuterten OLED-Vorrichtung wurden bzw. werden die oben genannten Funktionsmaterialien intensiv optimiert.

Seit einiger Zeit werden Metallkomplexe als ETL (z. B.  $\text{AlQ}_3$ , C. W. Tang et al., Applied Phys. Lett., **1987**, 51(12), 913;  $\text{ZnQ}_2$  S.-J. Jung et al., J. Korean Electrochemical Society **2000**, 3(1), 1), HBL (z. B.  $\text{B-AlQ}_3$ , R. Kwong et al., Applied Physics Letters, **2002**, 81(1), 162), als Matrixmaterial in der EL (z. B.  $\text{B-AlQ}_3$ , C. H. Chen et. al., Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, **1998**, 3421, 78), als Singulett-Emitter (z. B.  $\text{AlQ}_3$ ,  $\text{ZnQ}_2$  und andere Komplexe, S. Tokito et al., Synthetic Metals, **2000**, 111 – 112, 393) und als Triplett-Emitter (z. B.  $\text{Ir(PPy)}_3$ , WO 00/70655; z. B.  $\text{Ir(TPy)}_3$  und  $\text{Ir(BTPy)}_3$ , S. Okada et al., Proceedings of the SID, **2002**, 52.2, 1360) eingesetzt. Triplettmitter auf der Basis von Platinkomplexen sind ebenfalls seit einiger Zeit bekannt, wobei neben solchen zweizähligen Liganden (z. B. Brooks et al. Inorg. Chem., **2002**, 41, 3055-3066) auch solche vierzähligen makrocyclischer Liganden (z.B. PtOEP, L. R. Milgrom Polyhedron, **1988**, 7(1), 57; M. A. Baldo, Nature (London) **1998**, 395(6698), 151-

154) bekannt sind. Diese oben zitierten Komplexe des zweiwertigen Platins ( $d^8$ -Konfiguration) sind, wie die überwiegende Zahl der Platin(II)-Komplexe, planar bzw. fast planar gebaut. Im Feststoff aggregieren diese planaren Komplexeinheiten derart, daß es zur Ausbildung starker und häufig kooperativer Ligand-Ligand-, Metall-Metall- oder Ligand-Metall-Wechselwirkungen kommt. Neben den individuellen, für jedes Material spezifischen Schwachpunkten besitzt die Klasse der bekannten Metallkomplexe generelle Schwachpunkte, die im folgenden kurz aufgezeigt werden.

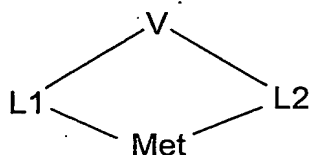
1. Viele der bekannten Metallkomplexe, insbesondere solche, die Hauptgruppenmetalle wie Aluminium oder Übergangsmetalle mit  $d^{10}$ -Konfiguration wie Zink enthalten, weisen eine zum Teil erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit auf, die so weit gehen kann, daß der Metallkomplex schon nach kurzer Exposition an Luft merklich zersetzt wird. Andere dagegen, wie zum Beispiel das als Elektronentransportmaterial verwendete  $AlQ_3$  und  $ZnQ_2$ , neigen zur Anlagerung von Wasser. Die starke Hygroskopie dieser und ähnlicher Aluminium- und Zinkkomplexe ist ein entscheidender praktischer Nachteil.  $AlQ_3$  welches unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt wird, enthält neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplex-Molekül [vgl. z. B.: H. Schmidbaur et al., Z. Naturforsch., **1991**, 46b, 901-911]. Dieses ist extrem schwer zu entfernen. Für die Verwendung in OLEDs müssen  $AlQ_3$  und  $ZnQ_2$  deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimations-Verfahren aufwendig gereinigt und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre und gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner  $AlQ_3$  Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (s.: S. Karg, E-MRS Konferenz, 2000, Straßburg).
2. Viele der bekannten Metallkomplexe besitzen eine geringe thermische Stabilität. Diese führt bei einer Vakuumdeposition der Metallkomplexe zwangsläufig immer zur Freisetzung organischer Pyrolyseprodukte, die zum Teil schon in geringen Mengen die operative Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern (s. z.B. R. G.Charles, J. Inorg. Nucl. Chem., **1963**, 25, 45; über die thermische Stabilität von  $MQ_2$ , wobei M ein zweiwertiges Metall wie z.B. Zn ist).
3. Ebenso bedingt die starke Wechselwirkung der Komplexeinheiten im Feststoff, z.B. bei planaren Komplexen von  $d^8$ -Metallen wie Platin(II), die Aggregation der Komplexeinheiten in der Emitterschicht, sofern der Dotierungsgrad etwa 0.1% überschreitet, was nach derzeitigem Stand der Technik der Fall ist. Diese Aggregation führt bei Anregung (optisch oder elektrisch) zur Bildung sog.

Exzimere bzw. Exziplere. Diese Aggregate weisen häufig eine unstrukturierte breite Emissionsbande auf, was die Erzeugung von möglichst reinen Grundfarben (RGB) erheblich erschwert bzw. vollständig unmöglich macht. In der Regel sinkt auch die Effizienz für diesen Übergang.

- 5 4. Aus dem oben gesagten geht außerdem hervor, daß die Emissionsfarbe stark vom Dotierungsgrad abhängt, einem Parameter, der insbesondere in großen Produktionsanlagen nur mit erheblichem technischen Aufwand einigermaßen kontrolliert werden kann.
- 3 Es bestand daher ein Bedarf an alternativen Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen.

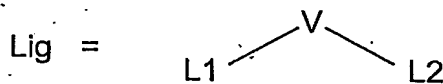
Die unten beschriebene Klasse der Metallkomplexe und deren Verwendung als Funktionsmaterialien in elektro-optischen Komponenten ist neu und bisher in der Literatur nicht beschrieben, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist hierfür aber von großer Bedeutung.

- 3 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Struktur 1,



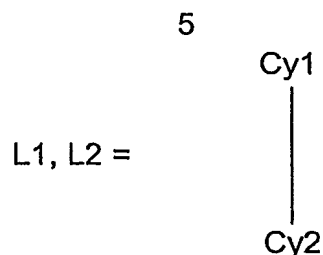
Struktur 1

- 3 dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Metall Met enthalten, koordiniert an einen vierzähligen Liganden Lig gemäß Struktur 2,



Struktur 2

- 3 wobei V eine Verbrückungseinheit ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 40 Atome, schwerer als Wasserstoff, enthält und die zwei Teilliganden L1 und L2, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können, kovalent miteinander verbindet, und wobei die zwei Teilliganden L1 und L2, der Struktur 3 genügen,



Struktur 3

wobei Cy1 und Cy2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, je einem substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Homo- oder Heterocyclus entsprechen, der jeweils über ein Ringatom oder über ein exocyclisch an den Homo- oder Heterocyclus gebundenes Atom ionisch, kovalent oder koordinativ an das Metall (Met) gebunden ist.

Die Brücke V ist dadurch gekennzeichnet, daß sie die Bildung von einkernigen Metallkomplexen der Struktur 1 fördert bzw. die Bildung von Koordinationspolymeren bei Umsetzung des Liganden der Struktur 2 mit Metallverbindungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße auftritt.

Die Homo- oder Heterocyclen Cy1 und Cy2 können über Substituenten miteinander verknüpft sein und so ein polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese elektrisch neutral, sind.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß L1 = L2 ist.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V ein, zwei oder drei verbrückende Atome enthält oder ein 3- bis 6-gliedriger Homo- oder Heterocyclus ist.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V ein verknüpfendes Atom enthält, das aus der 3ten, 4ten, 5ten oder 6ten Hauptgruppe ausgewählt ist.

Besonders bevorzugt sind Verknüpfungseinheit V bei denen V für  $BR^1$ , - $(CR_2)R^1B(CR_2)-$ , - $(CR_2CR_2)R^1B(CR_2CR_2)-$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ ,  $C=S$ ,  $CR_2$ ,  $CR(OH)$ ,  $CR(OR^1)$ ,  $C(NR^1)_2$ , - $(CR_2)R_2C(CR_2)-$ , - $(CR_2CR_2)R_2C(CR_2CR_2)-$ , - $(SiR_2)R_2C(SiR_2)-$ , -

$(\text{SiR}_2\text{CR}_2)_2\text{C}(\text{SiR}_2\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{SiR}_2)_2\text{C}(\text{CR}_2\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)_2\text{C}(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)-$ , *cis*-  
 $\text{RC}=\text{CR}$ , 1,2- $\text{C}_6\text{H}_4$ , 1,3- $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{SiR}_2$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OR}^1)_2$ ,  $-(\text{CR}_2)_2\text{Si}(\text{CR}_2)-$ ,  
 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)_2\text{Si}(\text{CR}_2\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2)_2\text{Si}(\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{CR}_2)_2\text{Si}(\text{SiR}_2\text{CR}_2)-$ ,  
 $-(\text{CR}_2\text{SiR}_2)_2\text{Si}(\text{CR}_2\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)_2\text{Si}(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)-$ ,  $\text{R}^1\text{N}$ ,  $-(\text{CR}_2)\text{R}^1\text{N}(\text{CR}_2)-$ ,  
 $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)\text{R}^1\text{N}(\text{CR}_2\text{CR}_2)-$ , FP, FPO,  $\text{R}^1\text{P}$ ,  $\text{R}^1\text{As}$ ,  $\text{R}^1\text{Sb}$ ,  $\text{R}^1\text{Bi}$ ,  $\text{R}^1\text{PO}$ ,  $\text{R}^1\text{AsO}$ ,  $\text{R}^1\text{SbO}$ ,  
 $\text{R}^1\text{BiO}$ ,  $\text{R}^1\text{PSe}$ ,  $\text{R}^1\text{AsSe}$ ,  $\text{R}^1\text{SbSe}$ ,  $\text{R}^1\text{BiSe}$ ,  $\text{R}^1\text{PTe}$ ,  $\text{R}^1\text{AsTe}$ ,  $\text{R}^1\text{SbTe}$ ,  $\text{R}^1\text{BiTe}$ , O, S,  
 Se,  $-(\text{CR}_2)\text{O}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2)\text{S}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2)(\text{O})\text{S}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2)(\text{O})_2\text{S}(\text{CR}_2)-$ ;

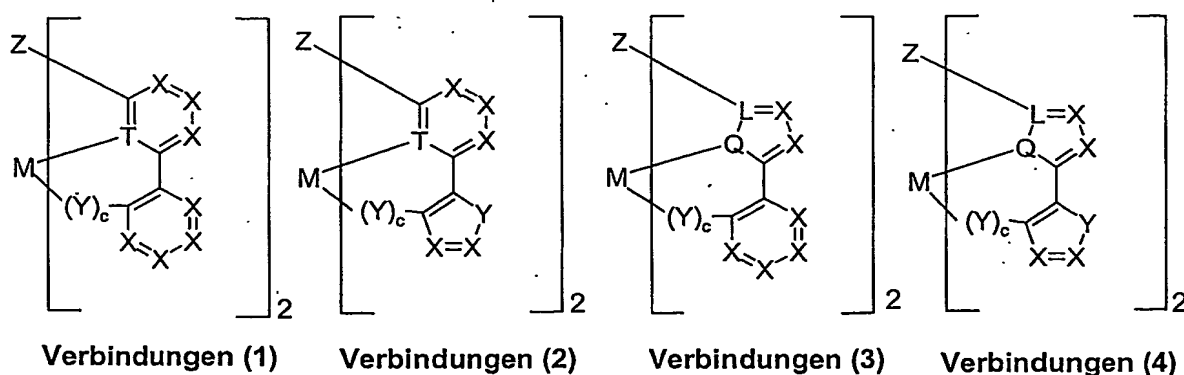
steht und

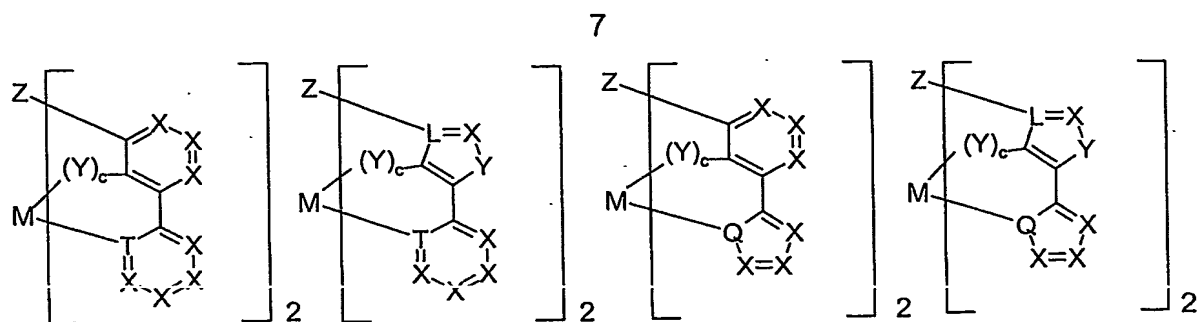
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , CN, eine  
 geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20  
 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-,  
 -S-, - $\text{NR}^1$ - oder - $\text{CONR}^2$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-  
 Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit  
 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R  
 substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring  
 als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein  
 weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches  
 Ringsystem aufspannen können; und

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer  
 oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen  
 bedeutet.

Insbesondere bevorzugt sind Metallkomplexe gemäß den Verbindungen (1) bis (8)  
 gemäß Schema 1,

Schema 1:





Verbindungen (5)

Verbindungen (6)

Verbindungen (7)

Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg;
L	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N, P;
Q	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, O, S, Se, Te;
T	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;
X	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;
Y	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR <sup>1</sup> , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO <sub>2</sub> , SeO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> ;
Z	BR <sup>1</sup> , -(CR <sub>2</sub> )R <sup>1</sup> B(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )R <sup>1</sup> B(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )-, C=O, C=NR <sup>1</sup> , C=S, CR <sub>2</sub> , CR(OH), CR(OR <sup>1</sup> ), C(NR <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , -(CR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> C(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> C(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )-, -(SiR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> C(SiR <sub>2</sub> )-, -(SiR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> C(SiR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> C(CR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )-, -(SiR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> C(SiR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )-, cis-RC=CR, 1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 1,3-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , SiR <sub>2</sub> , Si(OH) <sub>2</sub> , Si(OR <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> , -(CR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> Si(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> Si(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )-, -(SiR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> Si(SiR <sub>2</sub> )-, -(SiR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> Si(SiR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> Si(CR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )-, -(SiR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )R <sub>2</sub> Si(SiR <sub>2</sub> SiR <sub>2</sub> )-, R <sup>1</sup> N, -(CR <sub>2</sub> )R <sup>1</sup> N(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )R <sup>1</sup> N(CR <sub>2</sub> CR <sub>2</sub> )-, FP, FPO, R <sup>1</sup> P, R <sup>1</sup> As, R <sup>1</sup> Sb, R <sup>1</sup> Bi, R <sup>1</sup> PO, R <sup>1</sup> AsO, R <sup>1</sup> SbO, R <sup>1</sup> BiO, R <sup>1</sup> PS <sub>e</sub> , R <sup>1</sup> AsSe, R <sup>1</sup> SbSe, R <sup>1</sup> BiSe, R <sup>1</sup> PTe, R <sup>1</sup> AsTe, R <sup>1</sup> SbTe, R <sup>1</sup> BiTe, O, S, Se, -(CR <sub>2</sub> )O(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> )S(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> )(O)S(CR <sub>2</sub> )-, -(CR <sub>2</sub> )(O) <sub>2</sub> S(CR <sub>2</sub> )-;
R	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO <sub>2</sub> , CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH <sub>2</sub> -Gruppen durch -O-, -S-, -NR <sup>1</sup> - oder -CONR <sup>2</sup> - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum



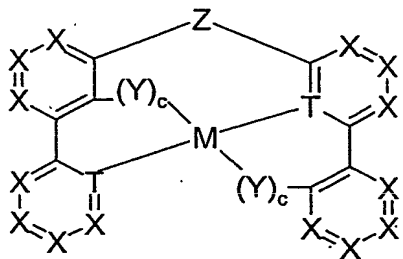
ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

$R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

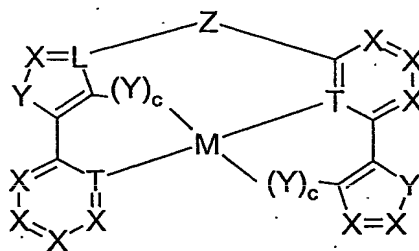
c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

Darüberhinaus sind ebenfalls bevorzugt die Verbindungen (9) bis (12), gemäß Schema 2,

Schema 2:



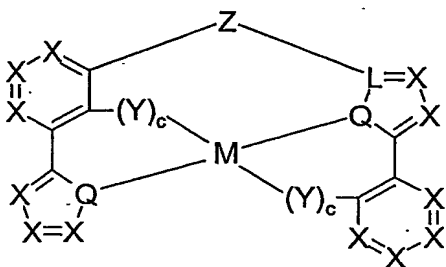
**Verbindungen (9)**



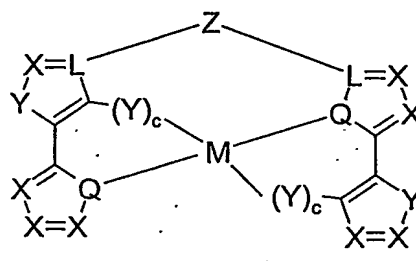
**Verbindungen (10)**

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und c die unter Schema 1 angegebene Bedeutung haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (1), (2), (3) und/oder (4) aufweisen, d. h. gemischte



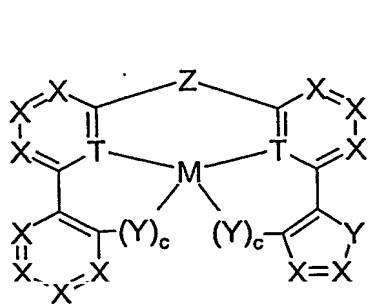
**Verbindungen (11)**



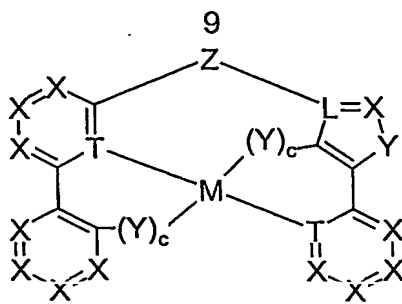
**Verbindungen (12)**

Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (13) bis (30) - gemäß Schema 3 - beschrieben:

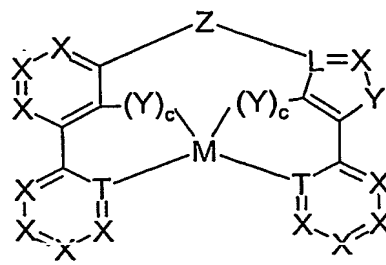
Schema 3:



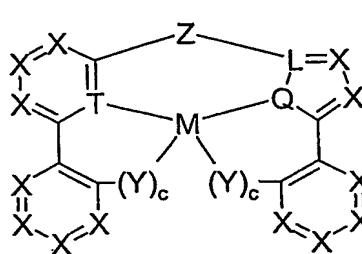
Verbindungen (13)



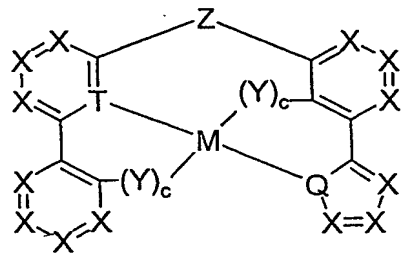
Verbindungen (14)



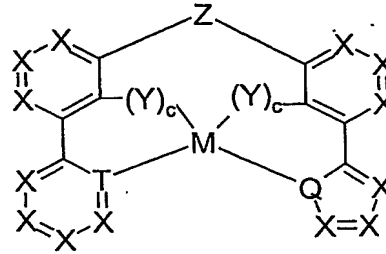
Verbindungen (15)



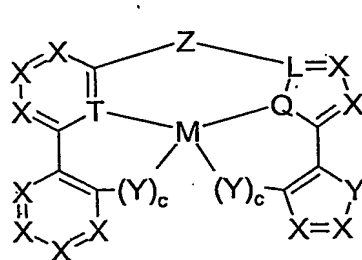
Verbindungen (16)



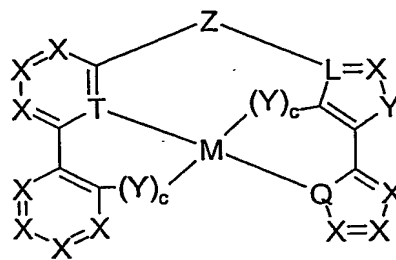
Verbindungen (17)



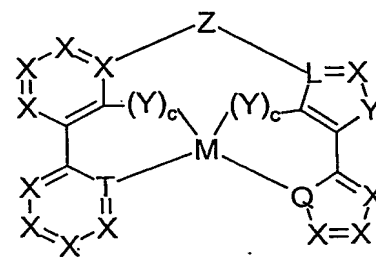
Verbindungen (18)



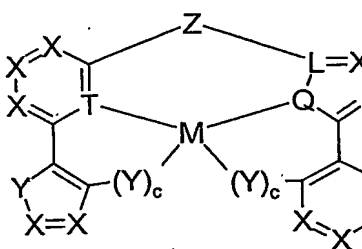
Verbindungen (19)



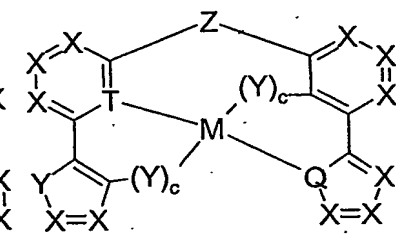
Verbindungen (20)



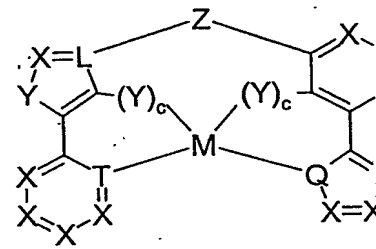
Verbindungen (21)



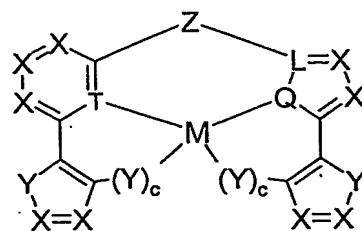
Verbindungen (22)



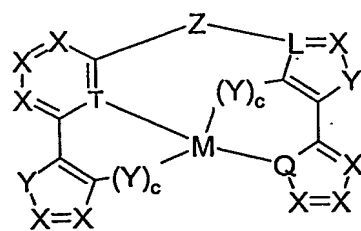
Verbindungen (23)



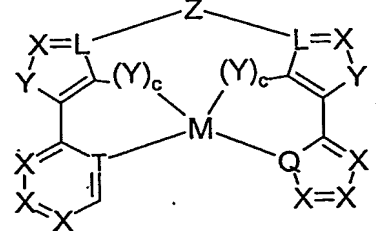
Verbindungen (24)



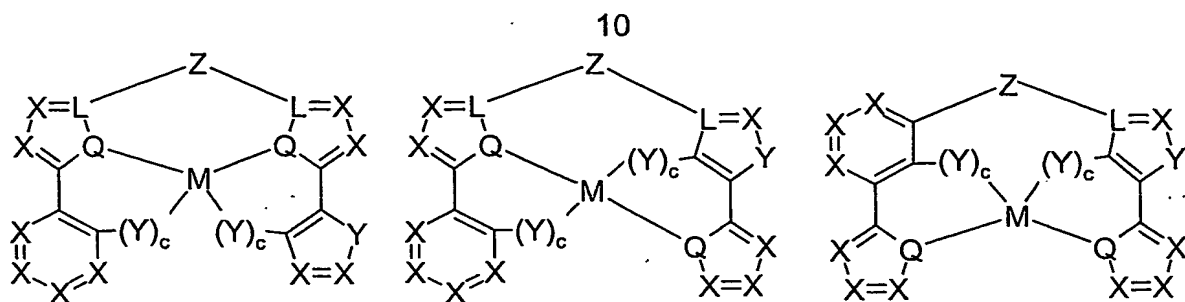
Verbindungen (25)



Verbindungen (26)



Verbindungen (27)



**Verbindungen (28)**

**Verbindungen (29)**

**Verbindungen (30)**

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und c die unter Schema 1 angegebene Bedeutung haben.

- 5 Gegebenenfalls können die Verbindungen der Struktur 1 bzw. die Verbindungen (1) bis (30) weitere ein- oder mehrzählige, kationische, neutrale oder anionische Liganden tragen.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30) bei denen für das  
0 Symbol M = Be, Mg, Pt, Zn gilt.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30) bei denen für das Symbol c die Zahl null steht und für M = Pt gilt.

- 5 Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol L = C, N gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol Q = O, S gilt.

0

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol T = N gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen  
5 für das Symbol X = CR, N gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol Z = BR<sup>1</sup>, CR<sub>2</sub>, CO, SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>, R<sup>1</sup>N, FP, FPO, R<sup>1</sup>P, R<sup>1</sup>PO gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen R<sup>1</sup>  
0 und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

- Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol R = H, F, Cl, Br, I, CN eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, gilt.
- 10 In der Verbindungen (1) bis (30) können durch die Reste R aliphatische, olefinische oder aromatische Ringsysteme aufgespannt werden.
- 15 Sofern in den Verbindungen (1) bis (30) durch die Reste R aromatische Ringsysteme aufgespannt werden, sind diese aromatischen bevorzugt Benzen, 1- bzw. 2-Naphthalin, 1-, 2- bzw. 9-Anthracen, 2-, 3- bzw. 4-Pyridin, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidin, 2-Pyrazin, 3- bzw. 4-Pyridazin, Triazin, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Pyrrol, 3-, 4-, 5-Pyrazol, 2-, 4-, 5-Imidazol, 2-, 3-Thiophen, 2-, 3-Selenophen, 2- bzw. 3-Furan, 2-(1,3,4-Oxadiazol), Indol und Carbazol.
- 20 Es wurde nun überraschend gefunden, daß erfindungsgemäßen Metallkomplexe vierzähliger chelatisierender, nicht makrocyclischer, Liganden hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als ETL, als HBL, als Matrixmaterial in der EL, als Singulett-Emitter und auch als Triplett-Emitter zeigen, wobei die jeweilige, konkrete Funktion durch die geeignete Wahl des Metalls und des geeigneten
- 25 zugehörigen Liganden bestimmt wird. Diese Verbindungen sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Die Verbindungen zeichnen sich durch folgende generelle Eigenschaften aus:
1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich - im Gegensatz zu vielen bekannten Metallkomplexen, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen - durch eine große thermische Stabilität aus. Diese gilt besonders für die erfindungsgemäßen Platinkomplexe vierzähliger chelatisierender Liganden, die neben dativer Koordination über ein Heteroatom auch wenigstens eine Arylkohlenstoff-Platinbindung enthalten. Diese hohe Stabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen führt bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer.
  2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen keine erkennbare Hydrolyse bzw. Hygroskopie auf. Lagerung für mehrere Tage bzw. Wochen unter Zutritt von Luft und Wasserdampf führt zu keinen Veränderungen der Substanzen. Die

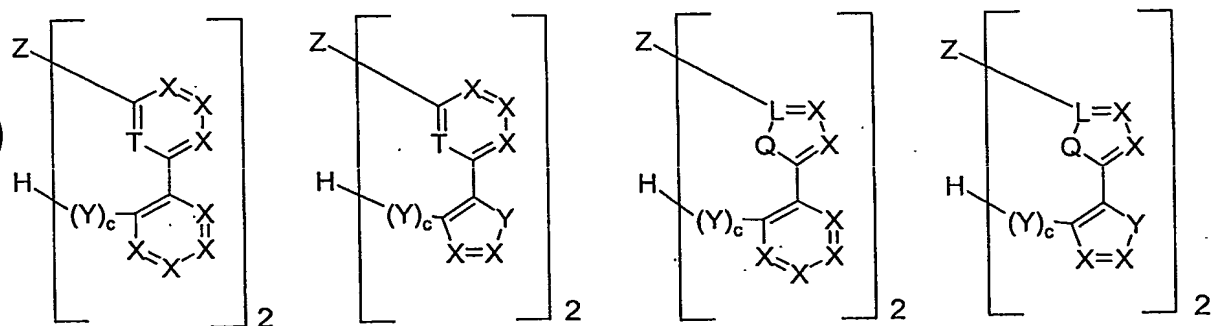
Anlagerung von Wasser an die Verbindungen konnte nicht nachgewiesen werden. Dies hat den Vorteil, daß die Substanzen unter einfacheren Bedingungen gereinigt, transportiert, gelagert und für den Einsatz vorbereitet werden können.

- 5 3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als ETL-Material in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen ermöglicht.
- 0 4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als HBL-Material in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten, d. h. hohen Helligkeiten, sehr gute Effizienzen ermöglicht. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Materialien stabil gegen Löcher, was z. B. bei anderen Metallkomplexen, z. B.  $\text{AlQ}_3$  und analogen
- 5 Verbindungen, nicht in ausreichendem Maße gegeben ist (Z. Popovic et al., Proceedings of SPIE, 1999, 3797, 310-315).
- 0 5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen als EL-Material in reiner Form oder als EL-Material dotiert in ein Matrixmaterial oder als Matrixmaterial in Kombination mit einem Dotanten -
- 0 führen in diesen zu hohen Effizienzen, wobei sich die Elektrolumineszenz-Vorrichtungen durch steile Strom-Spannungs-Kurven und besonders durch lange operative Lebensdauer auszeichnen.
- 5 6. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Strukturellen Vorgaben so gestaltet, daß sie nicht planar sind und damit eine Aggregation unter Ausbildung von starken Metall-Metall-, Metall-Ligand- oder Ligand-Ligand-Wechselwirkungen unterdrückt wird.
- 0 7. Die Unterdrückung der Aggregation dieser Verbindungen führt zu einem zu schmalen Emissionsbanden und damit reineren Emissionsfarben. Zum anderen ist die Emissionsfarbe über weite Bereiche unabhängig vom Dotierungsgrad, was für technische Anwendungen von großem Vorteil ist.
- 0 8. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, ist der strukturell starre Aufbau der erfindungsgemäßen Verbindungen hohen Quanteneffizienzen der Emissionsübergänge förderlich.
- 5 9. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut reproduzierbar in verlässlicher hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf.
10. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen zum Teil exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, wobei die Löslichkeit durch eine geeignete Wahl des Substitutionsmusters, z.B. durch Einführen verzweigter Alkylketten in

der Brücke V bzw. Z, maßgeschneidert werden können. Damit sind diese Materialien auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfen ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so das Reinigen der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken durch Waschen erheblich erleichtert wird.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (31) bis (60), gemäß Schema 4:

10 Schema 4

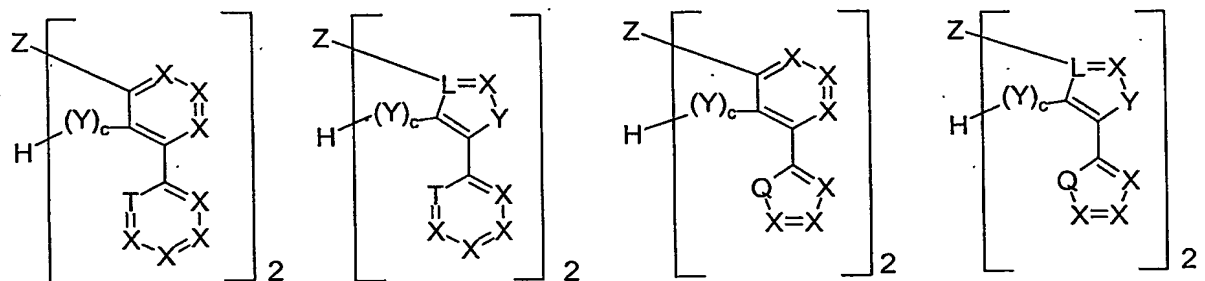


Verbindungen (31)

Verbindungen (32)

Verbindungen (33)

Verbindungen (34)

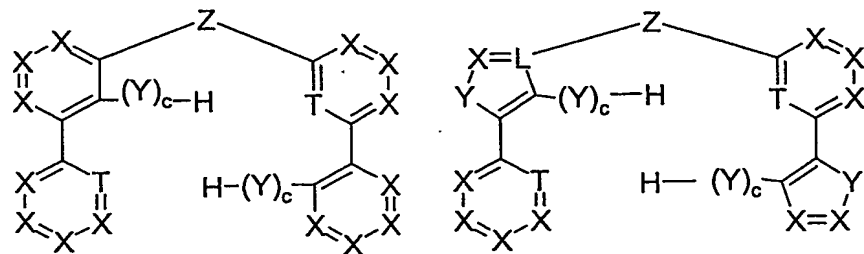


Verbindungen (35)

Verbindungen (36)

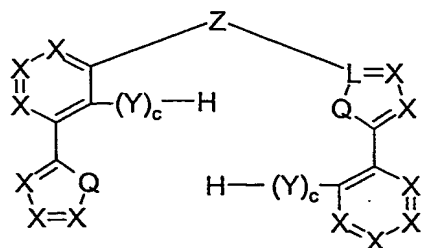
Verbindungen (37)

Verbindungen (38)

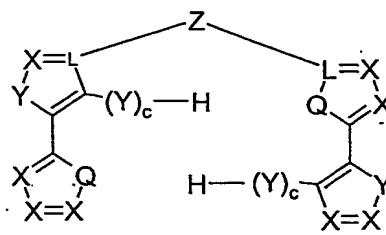


Verbindungen (39)

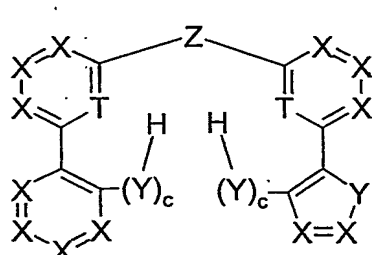
Verbindungen (40)



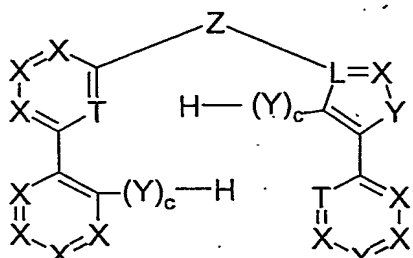
Verbindungen (41)



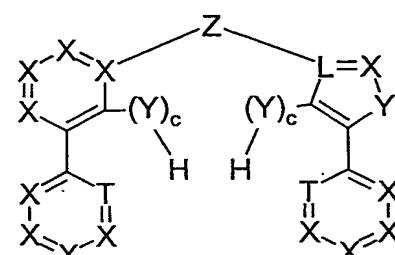
Verbindungen (42)



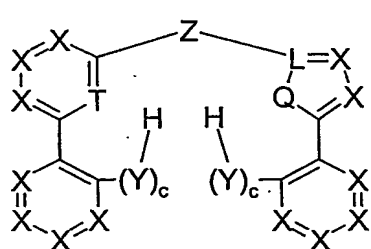
Verbindungen (43)



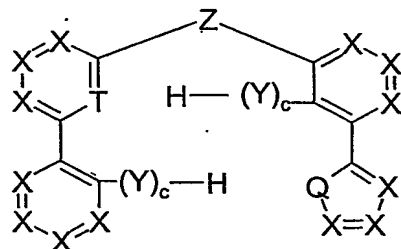
Verbindungen (44)



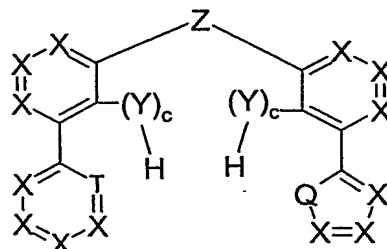
Verbindungen (45)



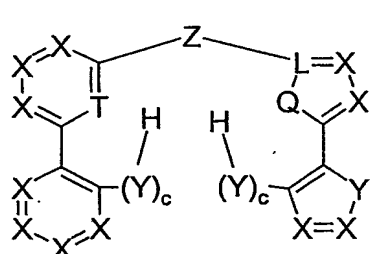
Verbindungen (46)



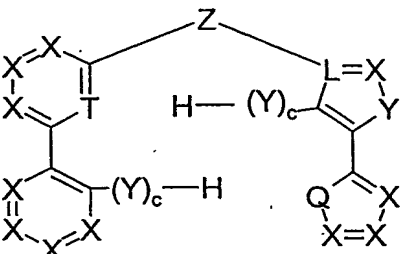
Verbindungen (47)



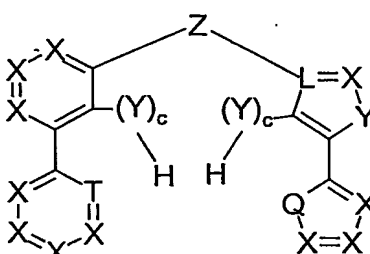
Verbindungen (48)



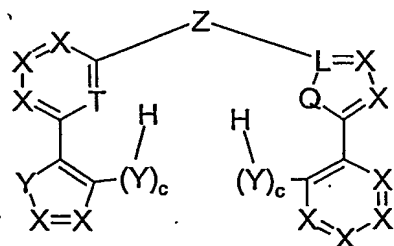
Verbindungen (49)



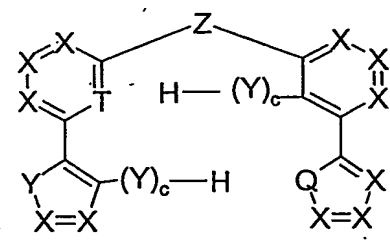
Verbindungen (50)



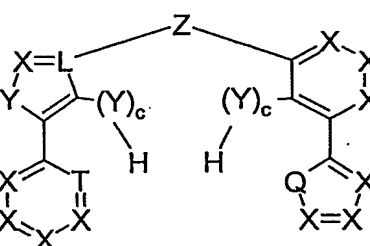
Verbindungen (51)



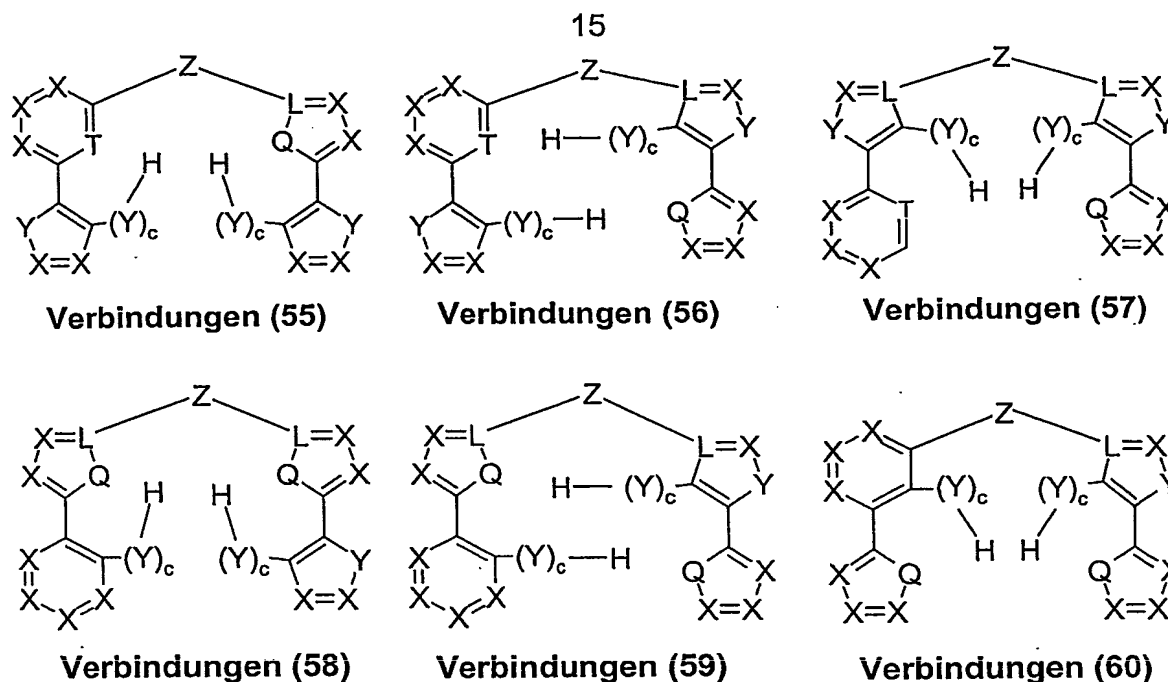
Verbindungen (52)



Verbindungen (53)

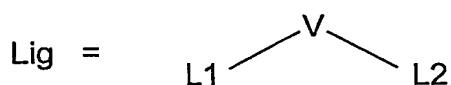


Verbindungen (54)



- 5 wobei die Symbole und Indizes Q, L, T, X, Y, Z, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und c die unter Schema 1 angegebene Bedeutung haben, ausgenommen die Verbindungen Bis(6-phenyl-2-pyridyl)methan [CAS 362602-93-5], Bis(6-phenyl-2-pyridyl)keton [CAS 217177-35-0], Bis(6-(1-hydroxy-3,5-di-tert-butyl)phenyl-2-pyridyl)methanol [CAS 367525-74-4], 2,2'-Thio-bis(3-cyano-2,4-diphenyl)pyridin [CAS 160598-76-5], Bis(6-(3-phenyl)phenyl-2-pyridyl)methan [CAS 57476-80-9] und Isomere [CAS 57476-79-6]
- 10

Die vorstehenden Verbindungen (31) bis (60) sind die bereits in Struktur 2



Struktur 2

- 15 eingehend beschrieben und folgen dem gleichen Konzept (V=Z).  
Diese Verbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte auf dem Weg zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Struktur 1.

- 20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen (31) bis (60) sind durch gängige organische Reaktionsschritte darstellbar, was im folgenden an ausreichend vielen Beispielen belegt wird. So können die Verbindungen (31) ausgehend von Di(6-brom-2-pyridyl)keton (s. WO 98/22148) mit aliphatischen oder aromatischen Lithium- oder Grignardreagenzien umgesetzt werden, wobei ein Dipyridylmethanol entsteht. Dieses kann dann z. B. durch Umsetzung mit Halogenierungsagenzien wie

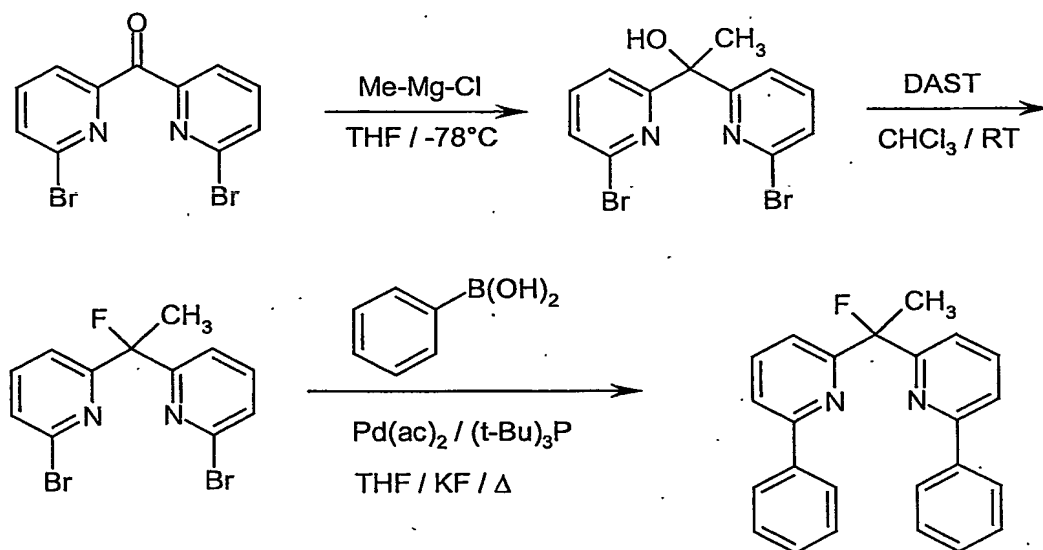


Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) fluoriert, mit Thionylchlorid chloriert oder mit Phosphortribromid bromiert werden. Eine Alkylierung der Hydroxylgruppe unter Bildung eines Ethers ist ebenfalls leicht durchführbar. Eine abschließende Suzuki-Kupplung mit Arylboronsäuren führt dann zu den Verbindungen (31). Diese

- 5 Reaktionssequenz ist an einem konkreten Beispiel – Methylierung, Fluorierung, Kupplung mit Phenylboronsäure – in Schema 5 dargestellt und führt zu Verbindungen (31) mit  $c = 0$ .

Schema 5:

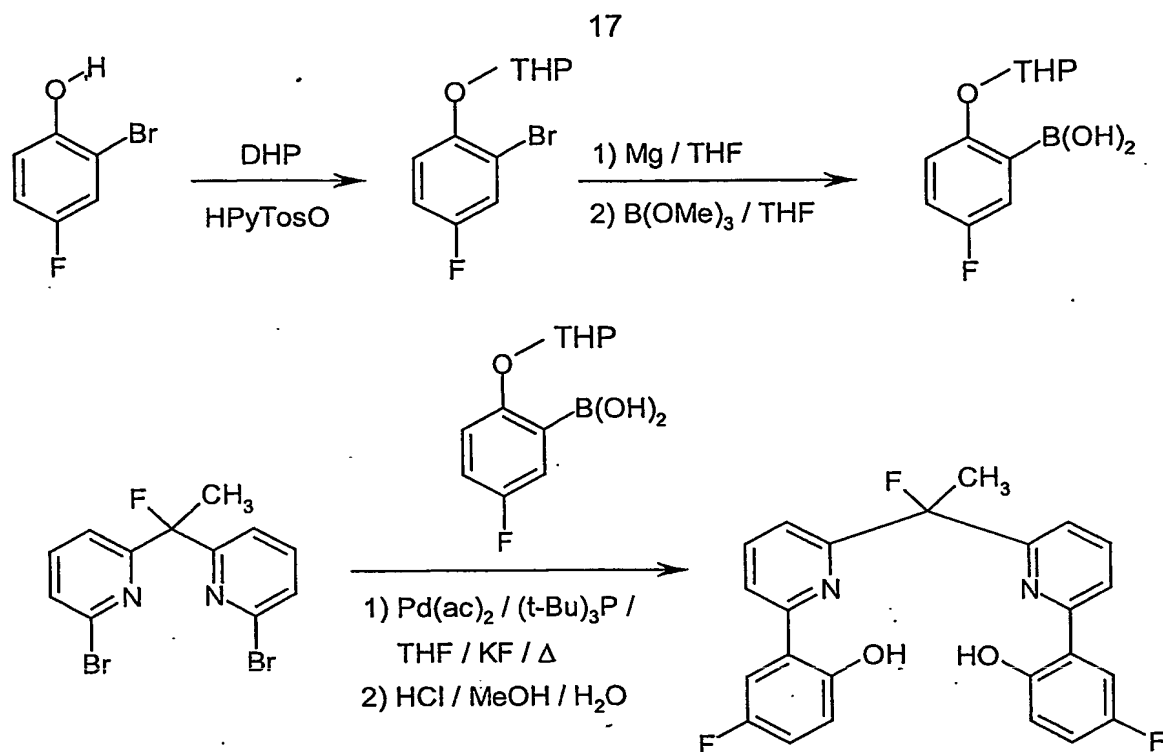
0



Eine analoge Reaktionssequenz unter Verwendung von Tetrahydropyranylgeschützten Phenolboronsäuren, die aus den entsprechenden Bromphenolen durch Schützen mit Dihydropyran, anschließende Grignardreaktion und Umsetzung mit einem Borsäureester dargestellt werden können, führt nach

5 Schutzgruppenabspaltung zu Verbindungen des Typs (31) mit  $c = 1$  (Schema 6).

Schema 6:



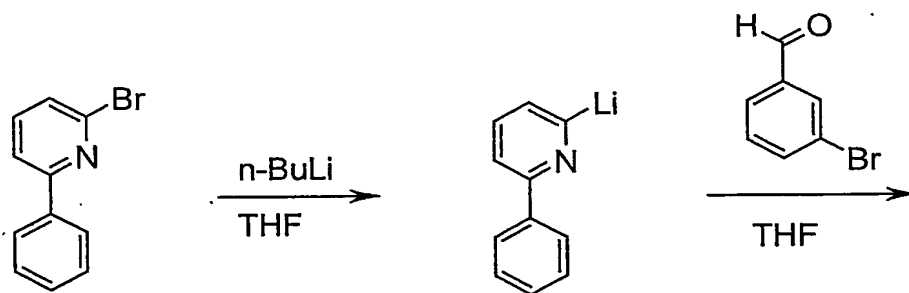
In analoger Weise sind auch die Verbindungen (32) bis (38) durch Verwendung der entsprechenden 5- und 6-gliedrigen Heterocyklen darstellbar.

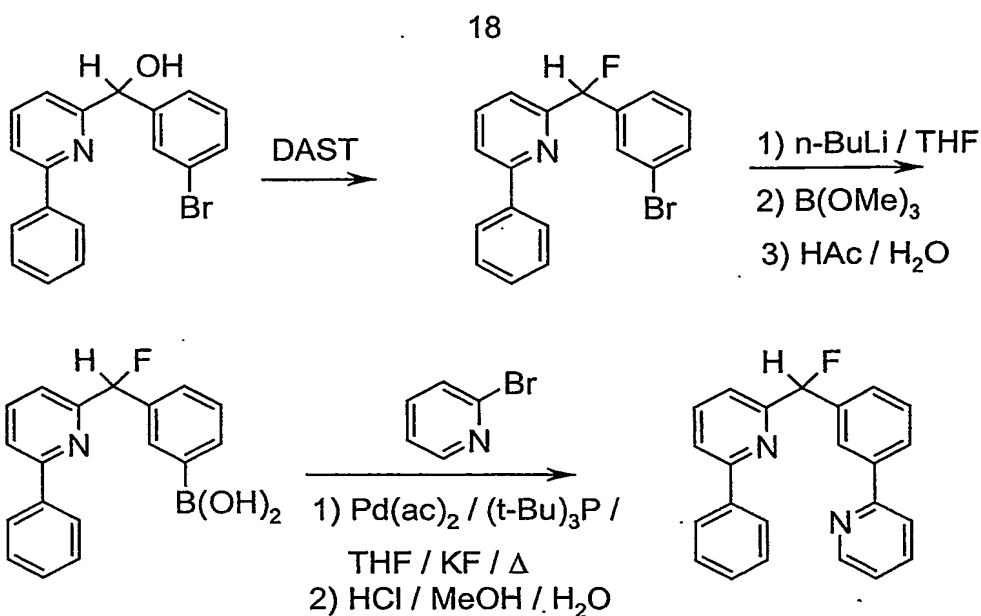
5

Verbindungen des Typs (39) und (40) können z. B. nach der in Schema 7 an einem konkreten Beispiel aufgezeigten Reaktionssequenz dargestellt werden.

Selbstverständlich können auch hier durch die Variation der Edukte (Arylhalogenide bzw. Boronsäuren) eine Vielzahl weiterer Verbindungen erhalten werden.

10 Schema 7:

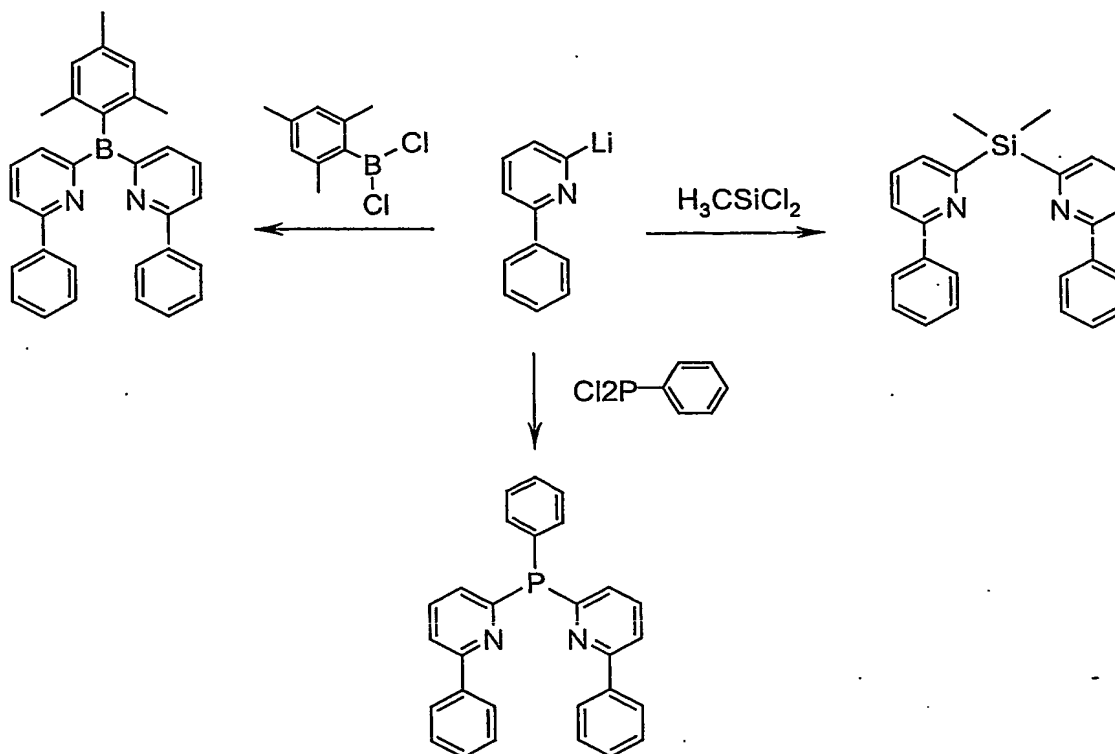




Abschließend sei bemerkt, daß in völlig analoger Weise durch Verwendung analoger Reaktionssequenzen auch die Verbindungen (41) bis (60) zugänglich sind.

- 5 Ausgehend von 2-Lithio-6-phenylpyridin und dessen Analoga lassen sich erfindungsgemäße Liganden, welche Heteroatome in der Brücke V bzw. Z tragen, darstellen, wobei als weitere Synthone geeignete elektrophile, die das Heteroatom enthalten, verwendet werden können. Als Elektrophile kommen unter anderem Dichlor-arylborane, Dichlor-alkyl- oder -arylsilane bzw. Dichlor-aryl- oder
- 0 alkyphosphine in Frage, wie dies in Schema 8 gezeigt ist.

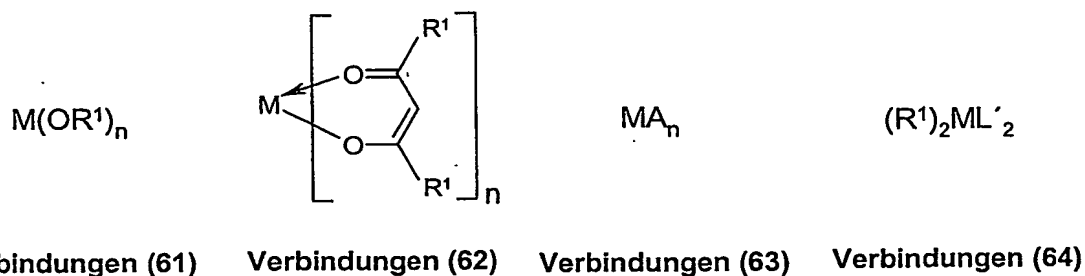
Schema 8:



Die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30) sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar, es haben sich jedoch die im folgenden beschriebenen neuen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt.

5

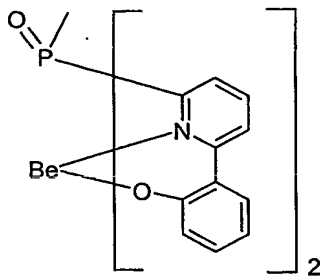
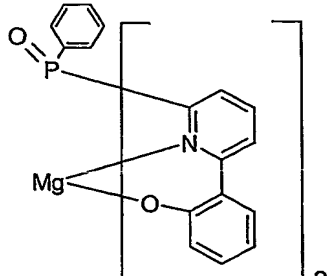
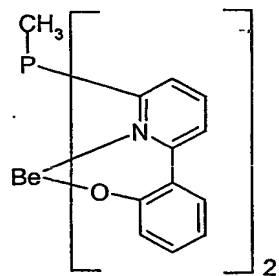
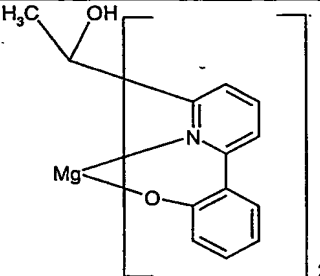
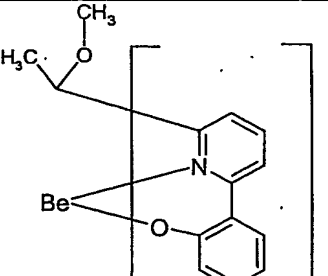
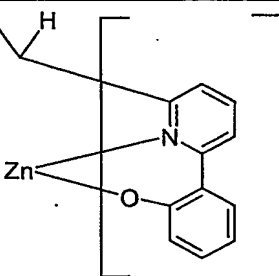
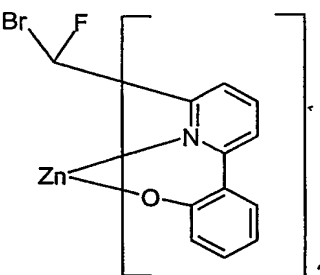
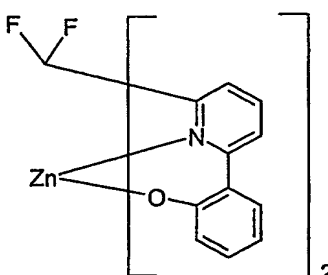
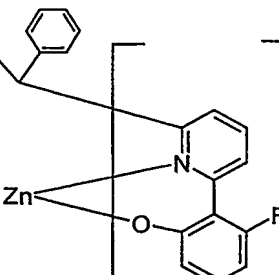
Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1) bis (30) durch Umsetzung der vierzählig chelatisierenden Liganden gemäß Verbindungen (31) bis (60) mit Metallalkoholaten der Formel (61), mit Metallketoketonaten der Formel (62), Metallhalogeniden, -carboxylaten, -nitraten, -sulfaten der Formel (63) und Metallalkyl- bzw. -arylverbindungen der Formel (64),

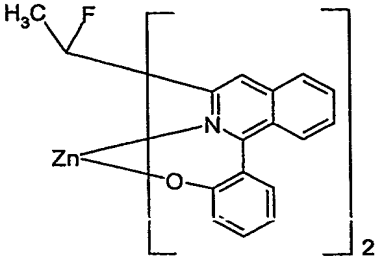
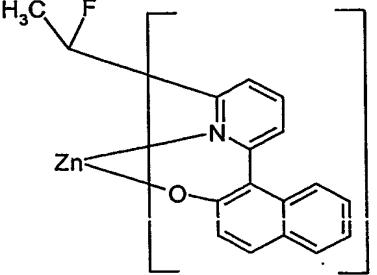
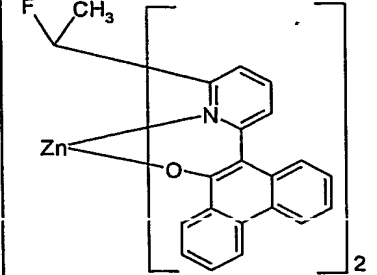
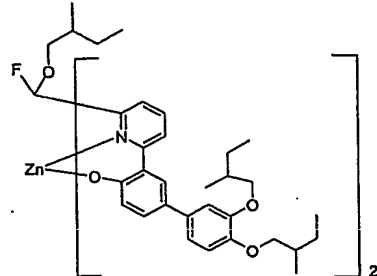
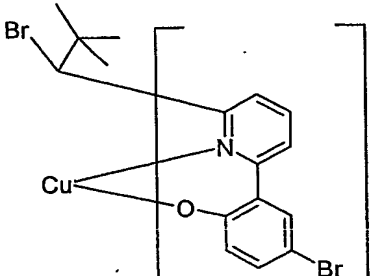
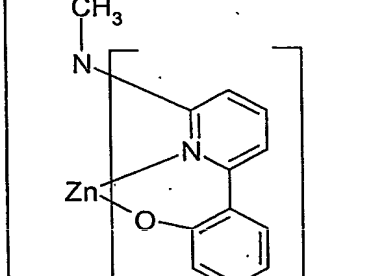
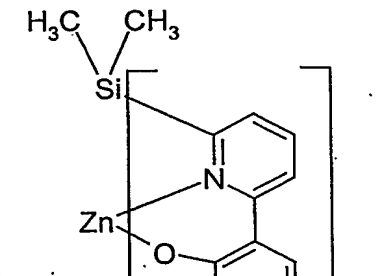
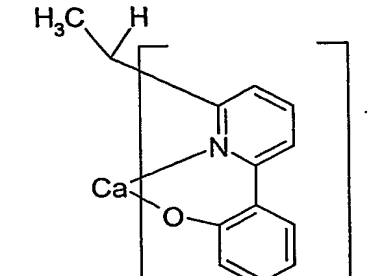
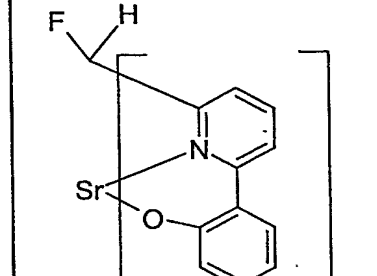
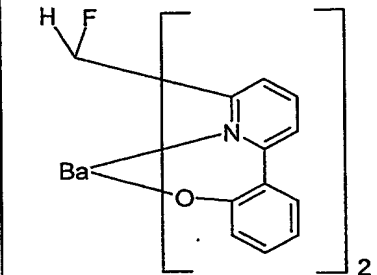
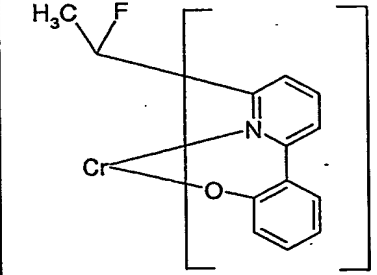
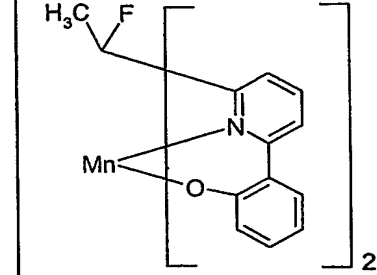


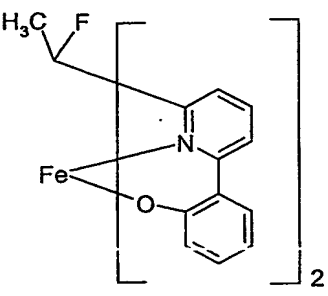
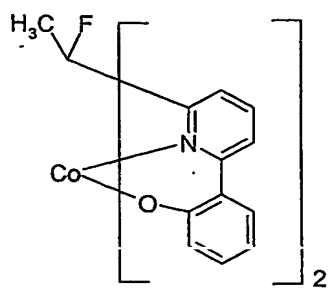
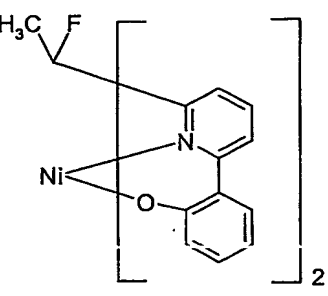
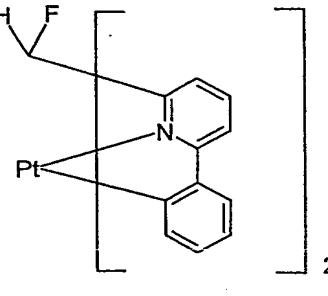
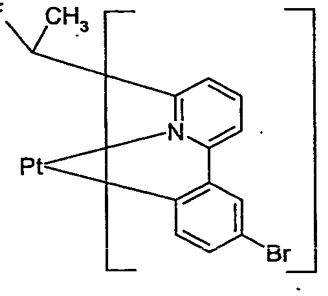
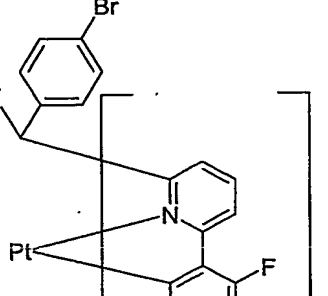
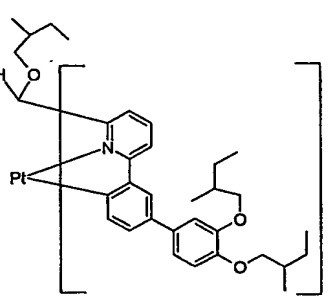
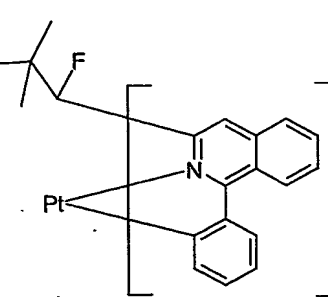
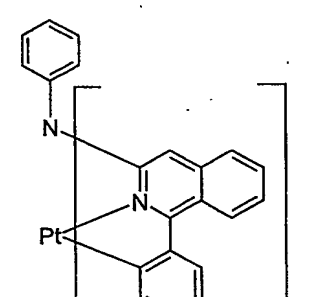
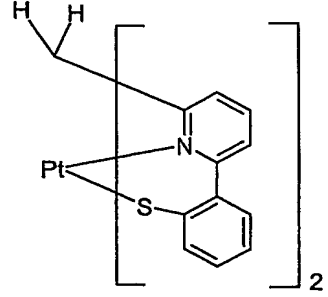
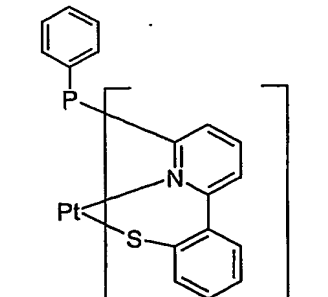
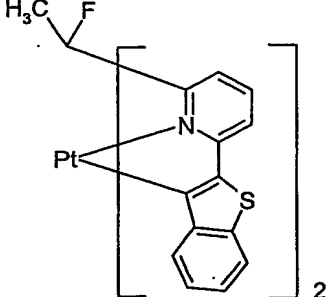
15 wobei die Symbole M und  $\text{R}^1$  die unter Schema 1 angegebene Bedeutung haben und A = F, Cl, Br, I, Formiat, Acetat, Propionat, Benzoat, Nitrat, Sulfat und  $\text{L}'$  ein

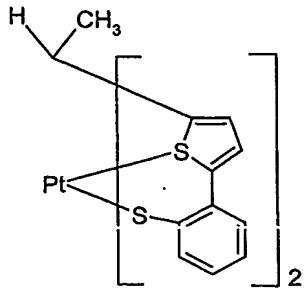
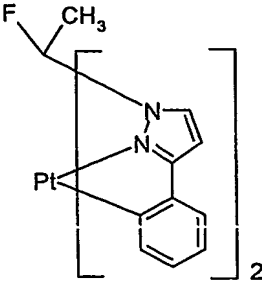
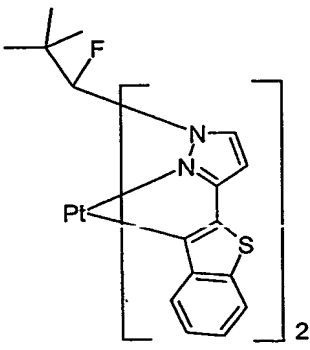
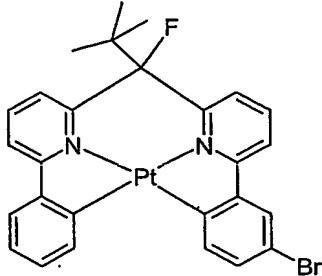
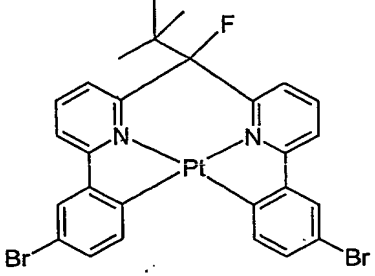
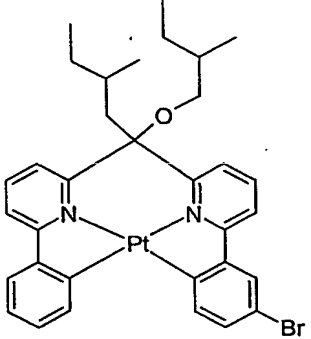
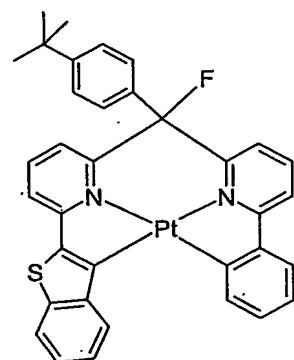
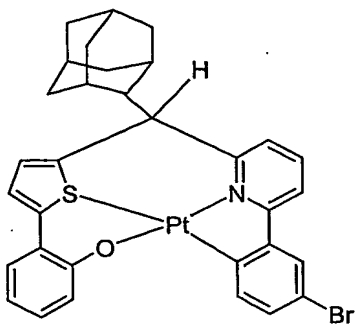
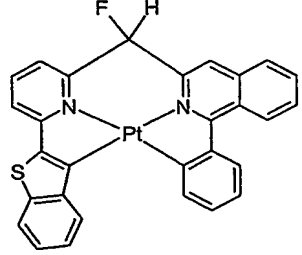
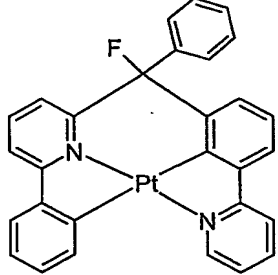
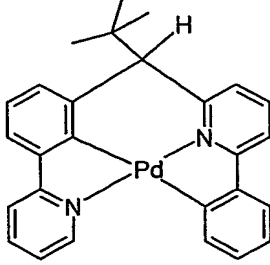
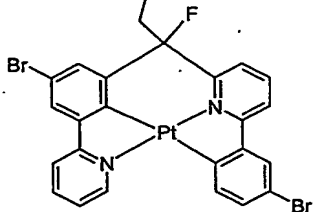
5 einzähniger Ligand aus der Gruppe der Ether, wie z. B. THF, der Amine, wie z.B. Trimethylamin oder Pyridin, der Phosphine, wie z.B. Triphenylphosphin oder der Sulfoxide, wie z. B. DMSO, und  $n = 1, 2, 3$  ist. Gegebenenfalls können als Hilfsagentien Lewisäuren, wie z.B. Aluminiumchlorid oder Antimonpentafluorid oder -chlorid, oder Brönstedbasen, wie z. B. Amine, oder Alkylierungsmittel wie z. B. Organolithium- oder Grignardverbindungen zugesetzt werden.

Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für die Verbindungen (1) bis (30) herstellen.

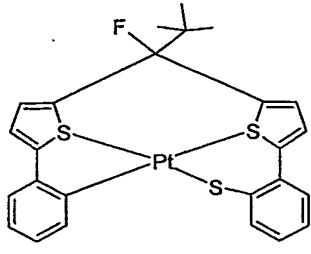
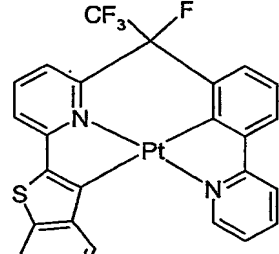
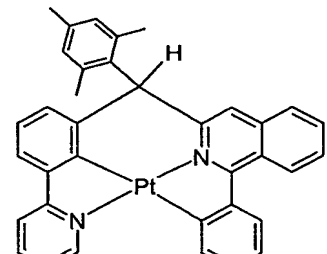
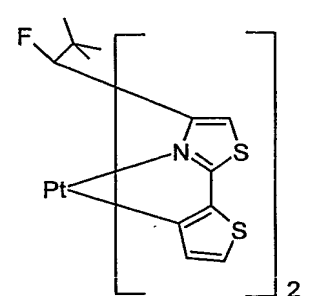
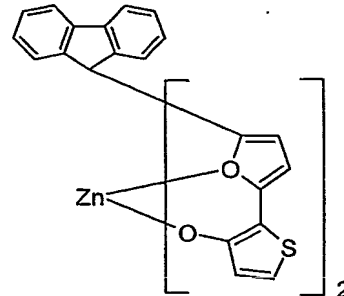
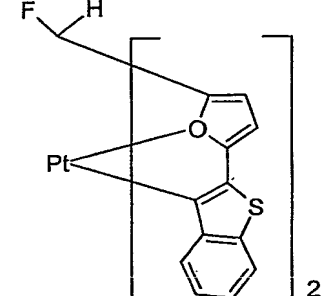
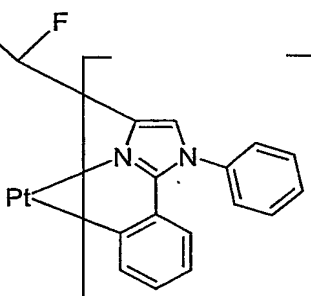
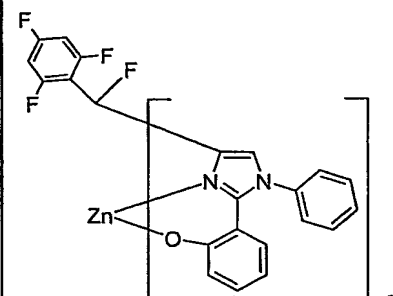
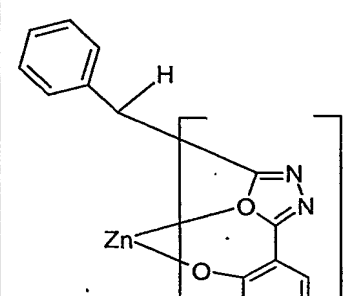
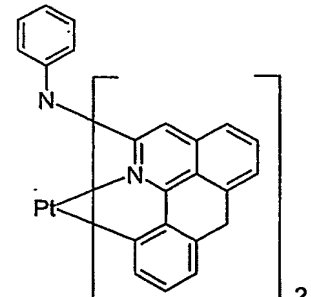
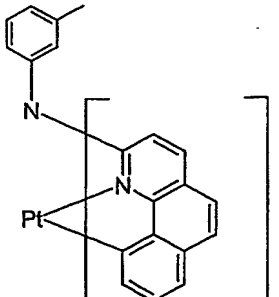
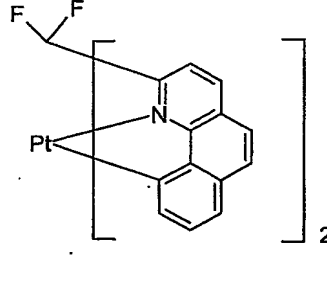
		
Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
		
Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
		
Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9

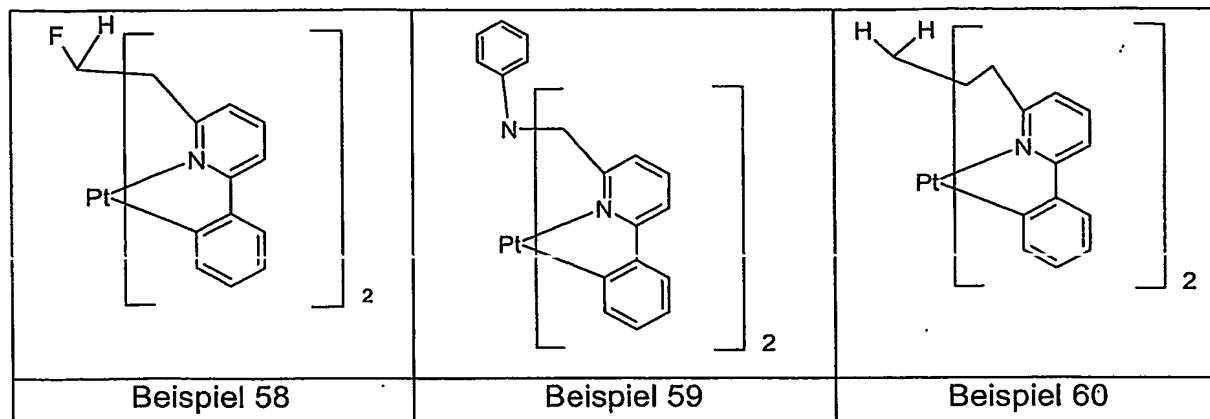
		
Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12
		
Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15
		
Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18
		
Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21

		
Beispiel 22	Beispiel 23	Beispiel 24
		
Beispiel 25	Beispiel 26	Beispiel 27
		
Beispiel 28	Beispiel 29	Beispiel 30
		
Beispiel 31	Beispiel 32	Beispiel 33

		
Beispiel 34	Beispiel 35	Beispiel 36
		
Beispiel 37	Beispiel 38	Beispiel 39
		
Beispiel 40	Beispiel 41	Beispiel 42
		
Beispiel 43	Beispiel 44	Beispiel 45

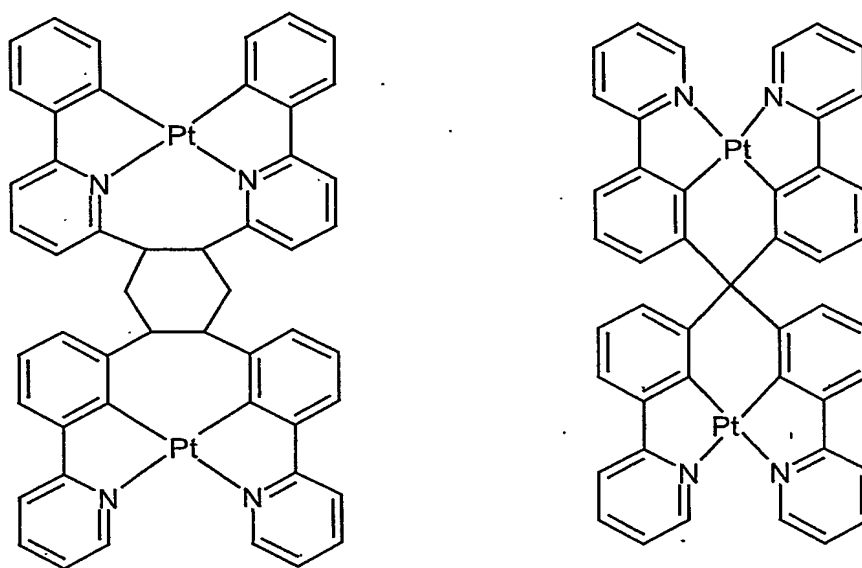


		
Beispiel 46	Beispiel 47	Beispiel 48
		
Beispiel 49	Beispiel 50	Beispiel 51
		
Beispiel 52	Beispiel 53	Beispiel 54
		
Beispiel 55	Beispiel 56	Beispiel 57



Generell gelten auch Strukturen als erfindungsgemäß die obige Strukturelemente als Substrukturen enthalten, beispielsweise die Verbindungen gemäß Schema 9.

Schema 9:



Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen - z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 7, 14, 26, 27, 37, 38, 39, 41, 45 - können auch als Co-Monomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht konjugierter Polymere oder Dendrimeren - z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 14 und 26 - Verwendung finden. Die entsprechende Einpolymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität.

So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A-707020 oder EP-A-894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß DE 10337346.2), Poly-carbazole (z. B. gemäß DE10304819.7 oder

DE10328627.6), Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136), Polyvinylcarbazole oder auch Polyketone einpolymerisiert werden.

5 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte oder teilkonjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) bis (30), wobei das oben definierte R eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht konjugierten Polymer oder Dendrimer darstellt.

3 Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polyfluorenen um die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene.

5 Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-spirobifluorenen um die in EP-A-707020 und EP-A-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene.

3 Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-para-phenylenen um die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene.

3 Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-dihydrophenanthrene um die in DE10337345.2 offenbarten Poly-dihydrophenanthrene.

5 Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-carbazolen um die in DE10304819.7 und DE10328627.6 offenbarten Poly-carbazole.

3 Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polythiophenen um die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene.

5 Erfindungsgemäß sind ebenfalls konjugierte, teilkonjugierte oder nicht konjugierte Co-Polymere aus den oben genannten Polymereinheiten bzw. Polymerbausteinen, enthalten enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1) bis (30), wobei das oben definierte R eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht konjugierten Co-Polymeren darstellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu

erweiterten Metallkomplex umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

5 Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30), die Polymeren und Dendrimeren enthaltend als Co-Monomere Verbindungen des Typs (1) bis (30) und die erweiterten Metallkomplexe finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-  
10 Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

15 Gegenstand der Erfindung ist also auch die Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30), der Polymeren und Dendrimeren enthaltend als Co-Monomere Verbindungen des Typs (1) bis (30) und der erweiterten Metallkomplexe in elektrischen Vorrichtungen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

20 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend  
25 eine(n) oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30), der Polymeren und Dendrimeren enthaltend als Co-Monomere Verbindungen des Typs (1) bis (30) und der erweiterten Metallkomplexe.

30 Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

35 Die OLEDs enthaltend eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie z.B. in DE 10261545.4 und DE 10317556.3 beschrieben, hergestellt werden.

**Beispiele:**

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bzw. ABCR [Methylmagnesiumchlorid 3M in THF, Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST), Benzolboronsäure, Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat, Kaliumtetrachloroplatinat] bezogen. Di(6-brom-2-pyridyl)keton wurde, wie in WO 98/22148 beschrieben, dargestellt. *cis*-Dimethyl-di( $\eta^1$ -S-dimethylsulfoxidyl)platin(II) wurde nach C. Eaborn et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 933-938 dargestellt.

### Ligandesnsynthese

#### Beispiel 1: 1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridyl)-1-fluorethan

##### a) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)ethan-1-ol

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 102.6 g (300 mmol) Di(6-brom-2-pyridyl)keton in 1000 ml THF wurden unter gutem Rühren 113 ml (340 mmol) einer 3 M Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF so zugetropft, daß eine Temperatur von  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überschritten wurde. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 30 min. nachgerührt, dann wurden 50 ml Ethanol zugetropft und nach Erwärmen auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 60 ml halbgesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, die Salze wurden zweimal mit je 100 ml THF gewaschen, und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde in 1000 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase wurde dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Dichlormethans verblieben 106.0 g (296 mmol), entsprechend einer Ausbeute von 98.6 %, des Rohprodukts mit einer Reinheit von ca. 95% nach  $^1\text{H}$ -NMR als gelbbraunes Öl, welches ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.77 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.53 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ , 2H), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ , 2H), 5.78 (br. s, 1H, OH), 1.92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

##### b) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)-1-fluorethan

Zu einer auf  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 105.9 g (296 mmol) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)ethan-1-ol in 1500 ml Chloroform wurden während 30 min. 117.3 ml (888 mmol) DAST so zugetropft, daß die Temperatur  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht überschritt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann unter Eiskühlung tropfenweise mit 500 ml Eiswasser (Vorsicht: stark exotherme Reaktion) und anschließend mit 1000 ml wäßriger 3 M NaOH hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase wurde zweimal mit 100 ml Chloroform

extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 500 ml Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde die braune org. Phase auf 200 ml eingeeengt und über eine Kieselgelsäule filtriert. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt und das verbliebene gelbe, zähe Öl aus 200 ml *n*-Heptan umkristallisiert, wobei 76.6 g (216 mmol) des Produkts, entsprechend einer Ausbeute von 73.7 %, in Form von farblosen Kristallnadeln – Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  > 99.0 % - erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H), 7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H), 7.34 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H), 2.15 (d,  $^3J_{\text{HF}} = 23.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### c) 1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridyl)-1-fluorethan

Eine entgaste Suspension von 18.0 g (50 mmol) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)-1-fluorethan, 24.4 g (200 mmol) Benzolboronsäure und 19.2 g (330 mmol)

Kaliumfluorid in 350 ml THF wurde mit 600  $\mu\text{l}$  (2.6 mmol) Tri-tert-Butylphosphin und 449 mg (2.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und unter Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in 500 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über Kieselgel und Abziehen des Lösungsmittels wurde das verbleibende gelbe Öl dreimal aus Ethanol umkristallisiert, wobei 15.7 g (44 mmol) des Produkts, entsprechend einer Ausbeute von 88.6 %, in Form von farblosen Kristallnadeln - Reinheit nach  $^1\text{H-NMR}$  > 99% - erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 4H), 7.72 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H), 7.63 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H), 7.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 6H), 2.35 (d,  $^3J_{\text{HF}} = 23.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

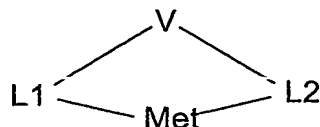
### Komplexsynthese

#### Beispiel 1: [1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridinato-N,C<sup>2</sup>)-1-fluorethan]platin(II)

Eine Lösung von 1.063 g (3.0 mmol) 1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridyl)-1-fluorethan und 1.144 g (3.0 mmol) *cis*-Dimethyl-di( $\eta^1$ -S-dimethylsulfoxidyl)platin(II) in 15 ml Toluol wurde 3 h bei 90 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde die gelbe Suspension mit 30 ml Diethylether versetzt, das gelbe, mikrokristalline Produkt wurde abgesaugt und dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 1.544 g (2.8 mmol), entsprechend einer Ausbeute von 94.0 %, mit einer Reinheit > 99.5% (HPLC), erhalten.

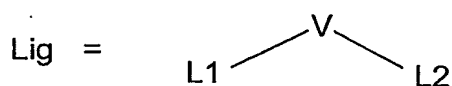
MS (FAB):  $m/e = 347$  ( $\text{M}^+$ ).

1. Verbindungen gemäß der Struktur 1 dadurch gekennzeichnet,



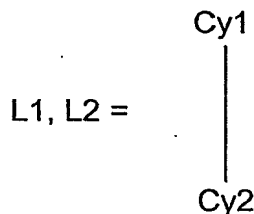
Struktur 1

daß sie ein Metall Met enthalten, koordiniert an einen vierzählig chelatisierenden Liganden Lig gemäß Struktur 2,



Struktur 2

- wobei V eine Verbrückungseinheit ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 40 Atome, schwerer als Wasserstoff, enthält und die zwei Teilliganden L1 und L2, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können, kovalent miteinander verbindet, und wobei die zwei Teilliganden L1 und L2, der Struktur 3 genügen,



Struktur 3

- wobei Cy1 und Cy2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, einem substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Homo- oder Heterocyclus entsprechen, der jeweils über ein Ringatom oder über ein exocyclisch an den Homo- oder Heterocyclus gebundenes Atom ionisch, kovalent oder koordinativ an das Metall gebunden ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese elektrisch neutral sind.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß L1 = L2 ist.

4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V ein, zwei oder drei verbrückende Atome enthält oder ein 3- bis 6-gliedriger Homo- oder Heterocyclus ist.

5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V ein verknüpfendes Atom enthält, das aus der 3ten, 4ten, 5ten oder 6ten Hauptgruppe ausgewählt ist.

6. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit

V für  $BR^1$ ,  $-(CR_2)R^1B(CR_2)-$ ,  $-(CR_2CR_2)R^1B(CR_2CR_2)-$ ,  $C=O$ ,  $C=NR^1$ ,  $C=S$ ,  $CR_2$ ,  $CR(OH)$ ,  $CR(OR^1)$ ,  $C(NR^1)_2$ ,  $-(CR_2)R_2C(CR_2)-$ ,  $-(CR_2CR_2)R_2C(CR_2CR_2)-$ ,  $-(SiR_2)R_2C(SiR_2)-$ ,  $-(SiR_2CR_2)R_2C(SiR_2CR_2)-$ ,  $-(CR_2SiR_2)R_2C(CR_2SiR_2)-$ ,  $-(SiR_2SiR_2)R_2C(SiR_2SiR_2)-$ ,  $cis-RC=CR$ ,  $1,2-C_6H_4$ ,  $1,3-C_6H_4$ ,  $SiR_2$ ,  $Si(OH)_2$ ,  $Si(OR^1)_2$ ,  $-(CR_2)R_2Si(CR_2)-$ ,  $-(CR_2CR_2)R_2Si(CR_2CR_2)-$ ,  $-(SiR_2)R_2Si(SiR_2)-$ ,  $-(SiR_2CR_2)R_2Si(SiR_2CR_2)-$ ,  $-(CR_2SiR_2)R_2Si(CR_2SiR_2)-$ ,  $-(SiR_2SiR_2)R_2Si(SiR_2SiR_2)-$ ,  $R^1N$ ,  $-(CR_2)R^1N(CR_2)-$ ,  $-(CR_2CR_2)R^1N(CR_2CR_2)-$ ,  $FP$ ,  $FPO$ ,  $R^1P$ ,  $R^1As$ ,  $R^1Sb$ ,  $R^1Bi$ ,  $R^1PO$ ,  $R^1AsO$ ,  $R^1SbO$ ,  $R^1BiO$ ,  $R^1PSe$ ,  $R^1AsSe$ ,  $R^1SbSe$ ,  $R^1BiSe$ ,  $R^1PTe$ ,  $R^1AsTe$ ,  $R^1SbTe$ ,  $R^1BiTe$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $-(CR_2)O(CR_2)-$ ,  $-(CR_2)S(CR_2)-$ ,  $-(CR_2)(O)S(CR_2)-$ ,  $-(CR_2)(O)_2S(CR_2)-$ ;

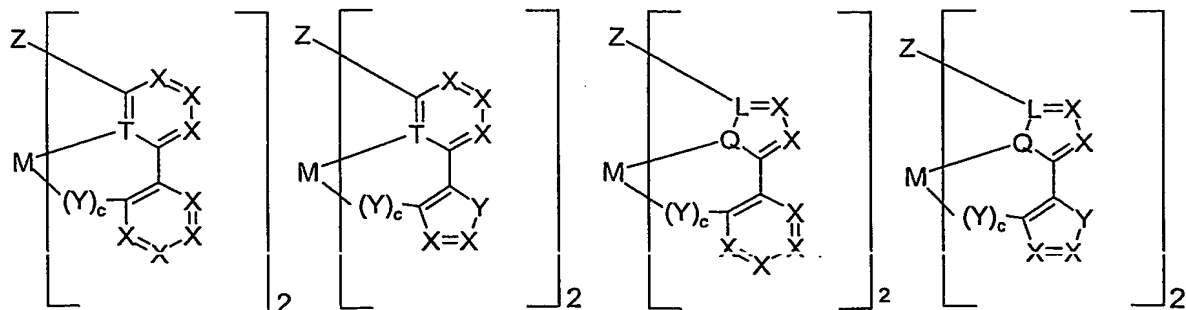
steht und

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I,  $NO_2$ , CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^1-$  oder  $-CONR^2-$  ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; und

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet.

7. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus den Verbindungen (1) bis (8),



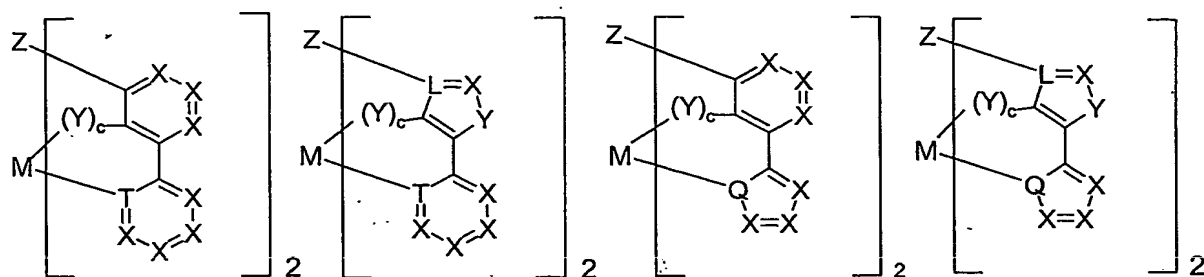


Verbindungen (1)

Verbindungen (2)

Verbindungen (3)

Verbindungen (4)



Verbindungen (5)

Verbindungen (6)

Verbindungen (7)

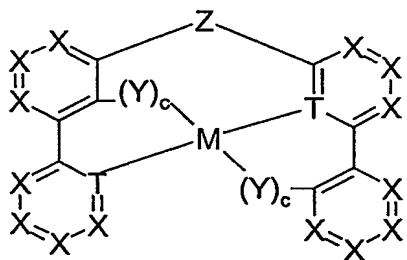
Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

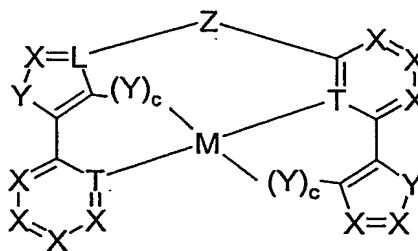
- 5 M Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg;
- L ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N, P;
- Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, O, S, Se, Te;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;
- 3 X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;
- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten  $\text{NR}^1$ , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ ;
- Z  $\text{BR}^1$ ,  $-(\text{CR}_2)\text{R}^1\text{B}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)\text{R}^1\text{B}(\text{CR}_2\text{CR}_2)-$ , C=O, C=NR<sup>1</sup>, C=S, CR<sub>2</sub>, CR(OH), CR(OR<sup>1</sup>), C(NR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,  $-(\text{CR}_2)\text{R}_2\text{C}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)\text{R}_2\text{C}(\text{CR}_2\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2)\text{R}_2\text{C}(\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{CR}_2)\text{R}_2\text{C}(\text{SiR}_2\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{SiR}_2)\text{R}_2\text{C}(\text{CR}_2\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)\text{R}_2\text{C}(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)-$ , cis-RC=CR, 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, SiR<sub>2</sub>, Si(OH)<sub>2</sub>, Si(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,  $-(\text{CR}_2)\text{R}_2\text{Si}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)\text{R}_2\text{Si}(\text{CR}_2\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2)\text{R}_2\text{Si}(\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{CR}_2)\text{R}_2\text{Si}(\text{SiR}_2\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{SiR}_2)\text{R}_2\text{Si}(\text{CR}_2\text{SiR}_2)-$ ,  $-(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)\text{R}_2\text{Si}(\text{SiR}_2\text{SiR}_2)-$ , R<sup>1</sup>N,  $-(\text{CR}_2)\text{R}^1\text{N}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2\text{CR}_2)\text{R}^1\text{N}(\text{CR}_2\text{CR}_2)-$ , FP, FPO, R<sup>1</sup>P, R<sup>1</sup>As, R<sup>1</sup>Sb, R<sup>1</sup>Bi, R<sup>1</sup>PO, R<sup>1</sup>AsO, R<sup>1</sup>SbO, R<sup>1</sup>BiO, R<sup>1</sup>PSe, R<sup>1</sup>AsSe, R<sup>1</sup>SbSe, R<sup>1</sup>BiSe, R<sup>1</sup>PTe, R<sup>1</sup>AsTe, R<sup>1</sup>SbTe, R<sup>1</sup>BiTe, O, S, Se,  $-(\text{CR}_2)\text{O}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2)\text{S}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2)(\text{O})\text{S}(\text{CR}_2)-$ ,  $-(\text{CR}_2)(\text{O})_2\text{S}(\text{CR}_2)-$ ;
- 5
- 3

- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NR<sup>1</sup>- oder -CONR<sup>2</sup>- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

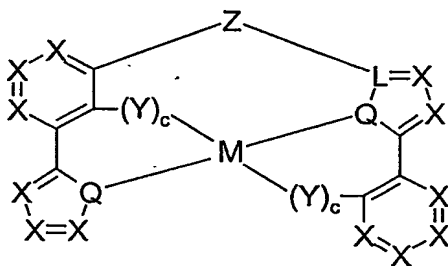
8. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus den Verbindungen (9) bis (12),



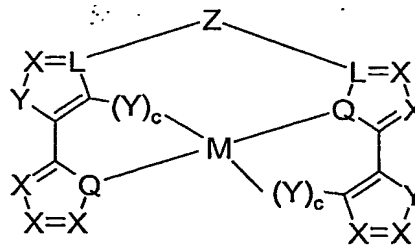
Verbindungen (9)



Verbindungen (10)



Verbindungen (11)

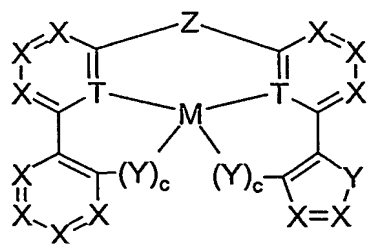


Verbindungen (12)

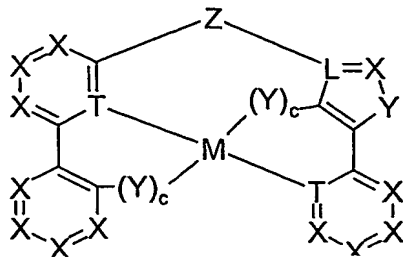
wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und c die Bedeutungen wie in Anspruch 6 haben.

9. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, ausgewählt aus den Verbindungen (13) bis (30),

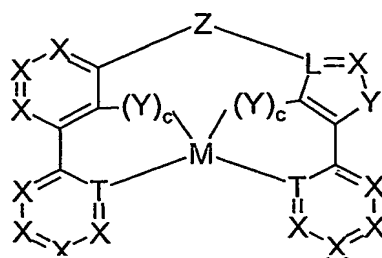
34



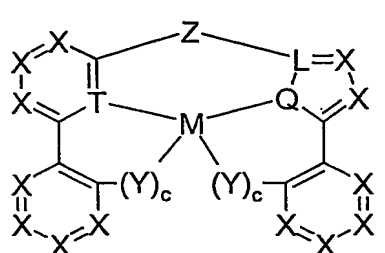
Verbindungen (13)



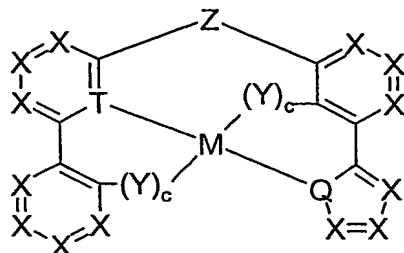
Verbindungen (14)



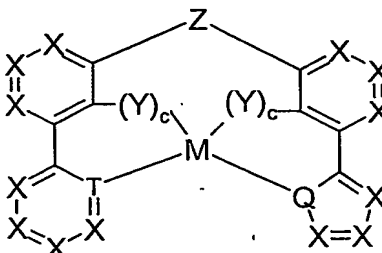
Verbindungen (15)



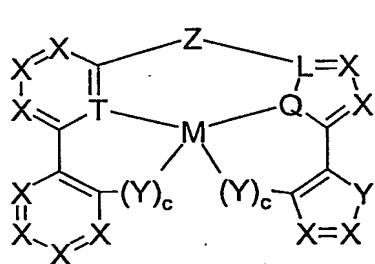
Verbindungen (16)



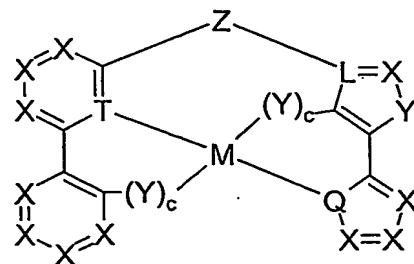
Verbindungen (17)



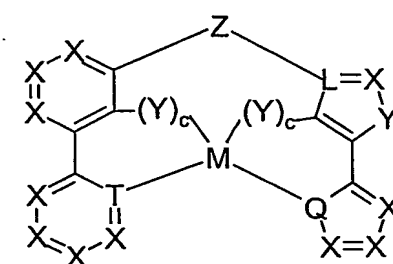
Verbindungen (18)



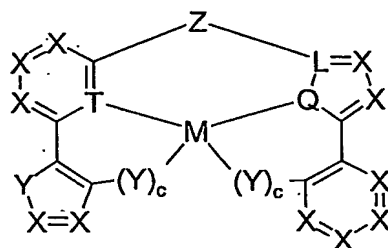
Verbindungen (19)



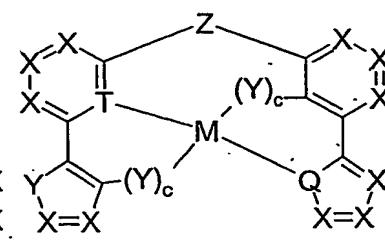
Verbindungen (20)



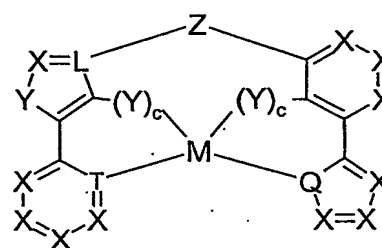
Verbindungen (21)



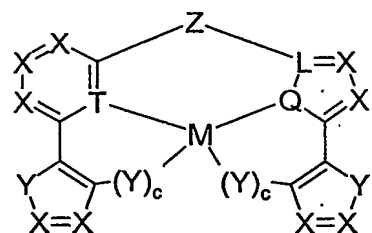
Verbindungen (22)



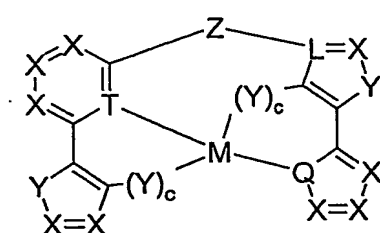
Verbindungen (23)



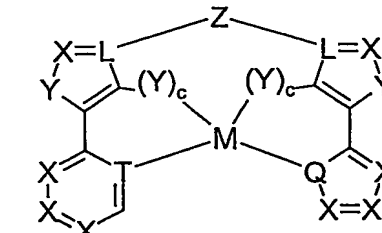
Verbindungen (24)



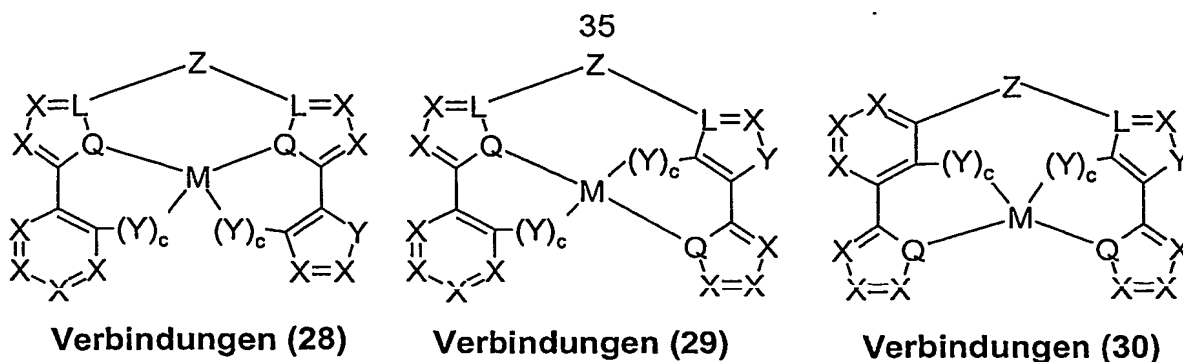
Verbindungen (25)



Verbindungen (26)



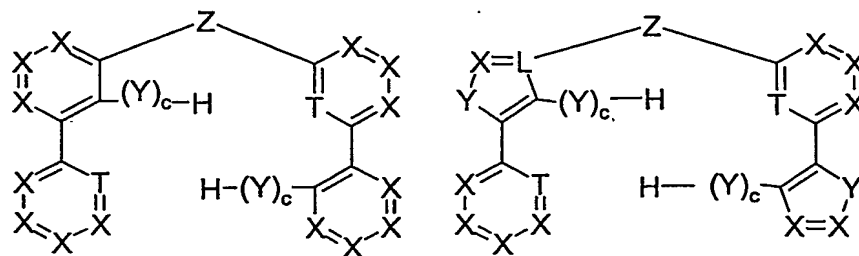
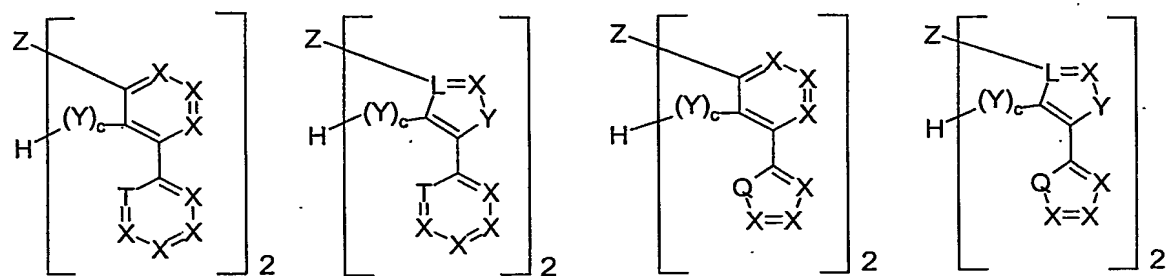
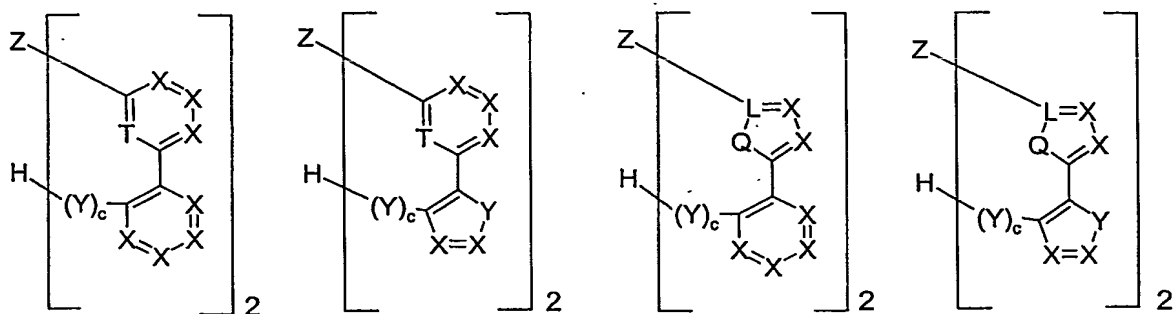
Verbindungen (27)

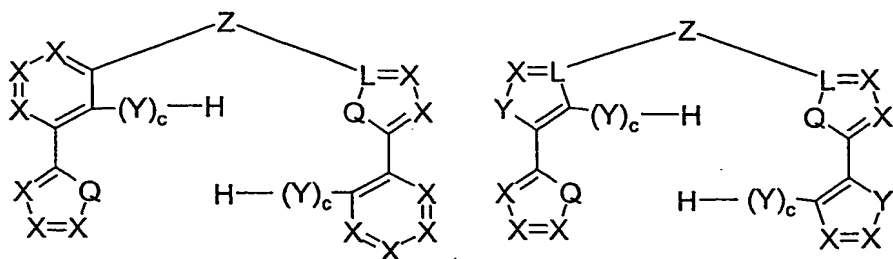


wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, c und n die Bedeutungen wie in Anspruch 7 haben.

5

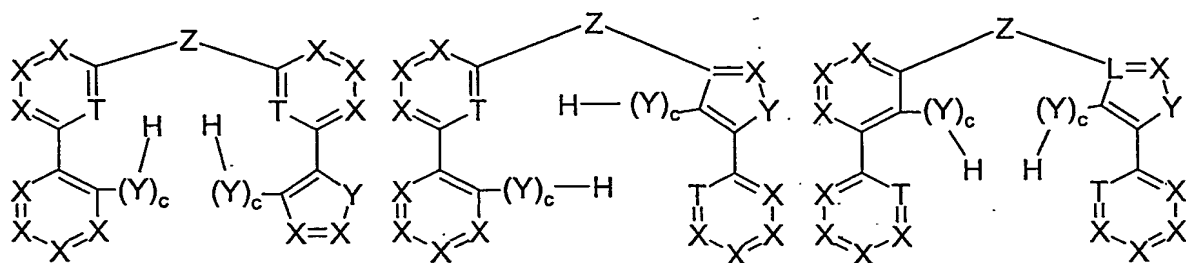
10. Verbindungen (31) bis (60),





Verbindungen (41)

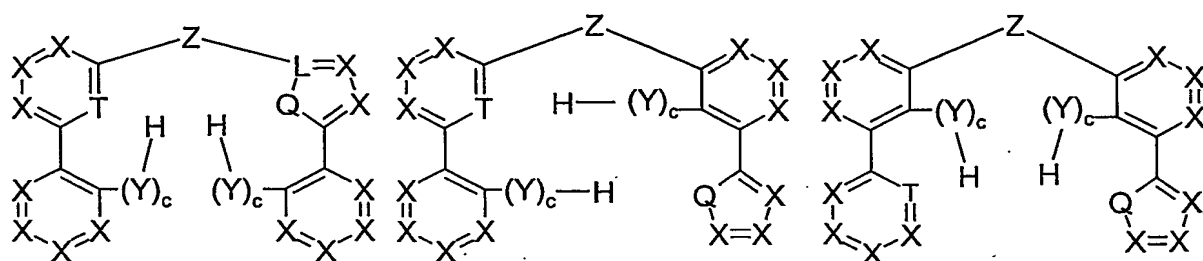
Verbindungen (42)



Verbindungen (43)

Verbindungen (44)

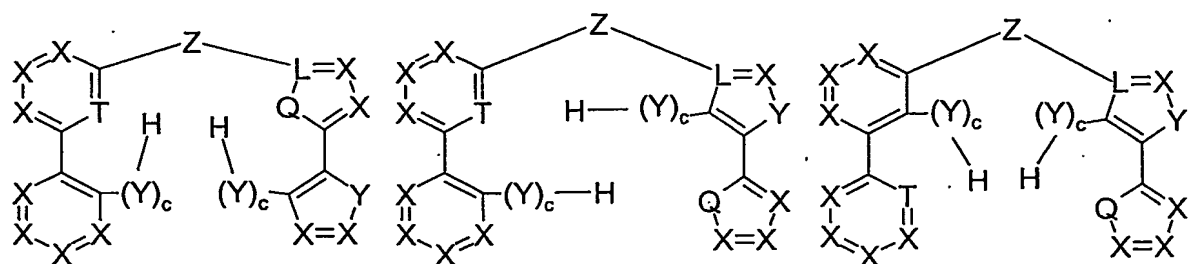
Verbindungen (45)



Verbindungen (46)

Verbindungen (47)

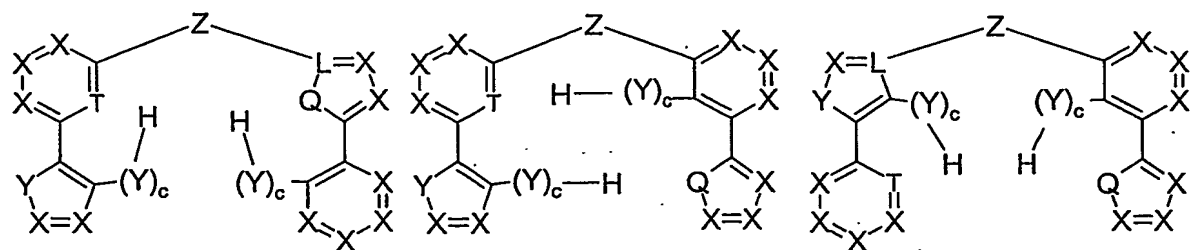
Verbindungen (48)



Verbindungen (49)

Verbindungen (50)

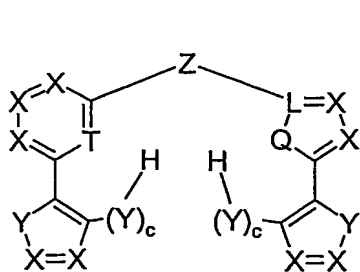
Verbindungen (51)



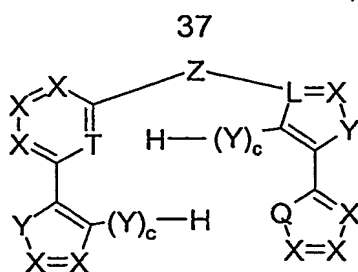
Verbindungen (52)

Verbindungen (53)

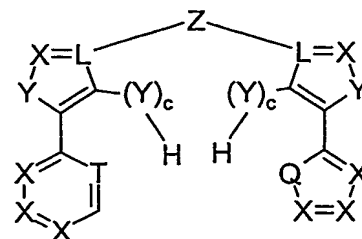
Verbindungen (54)



Verbindungen (55)

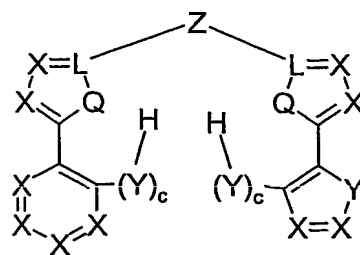


Verbindungen (56)

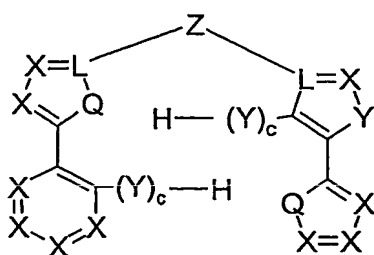


Verbindungen (57)

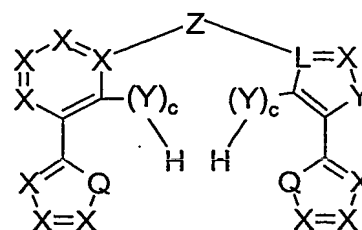
5



Verbindungen (58)



Verbindungen (59)



Verbindungen (60)

wobei die Symbole und Indizes L, Q, T, X, Y, Z, R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und c die Bedeutungen wie in Anspruch 6 haben, ausgenommen die Verbindungen Bis(6-phenyl-2-pyridyl)methan [CAS 362602-93-5], Bis(6-phenyl-2-pyridyl)keton [CAS 217177-35-0], Bis(6-(1-hydroxy-3,5-di-tert-butyl)phenyl-2-pyridyl)methanol [CAS 367525-74-4], 2,2'-Thio-bis(3-cyano-2,4-diphenyl]pyridin [CAS 160598-76-5], Bis(6-(3-phenyl)phenyl-2-pyridyl)methan [CAS 57476-80-9] und Isomere [CAS 57476-79-6]

11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol M = Be, Mg, Pt, Zn bedeutet.

12. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol c = 0 und M = Pt bedeutet.

13. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol L = C, N bedeutet.

14. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Q = O, S bedeutet.

15. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol T = N bedeutet.

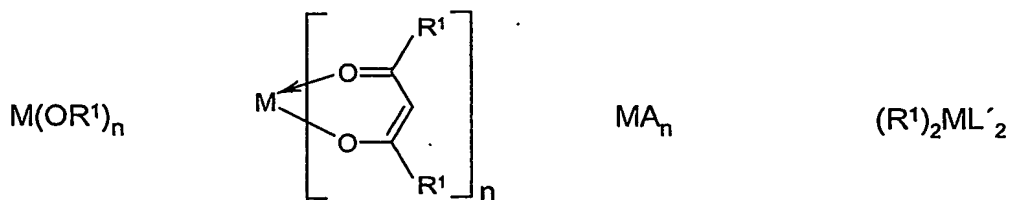
16. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol  $X = CR, N$  bedeutet.

17. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol  $Z = BR^1, CR_2, CO, SiR^1_2, R^1N, FP, FPO, R^1P, R^1PO$  bedeutet, bei denen  $R^1$  gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen bedeutet und der R die Bedeutungen wie in Anspruch 18 hat.

18. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol  $R = H, F, Cl, Br, I, CN$ , eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können, ist.

19. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das gegebenenfalls durch den oder die Rest(e) R aufgespannte polycyclische Ringsystem Benzen, 1- bzw. 2-Naphthalin, 1-, 2- bzw. 9-Anthracen, 2-, 3- bzw. 4-Pyridin, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidin, 2-Pyrazin, 3- bzw. 4-Pyridazin, Triazin, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Pyrrol, 3-, 4-, 5-Pyrazol, 2-, 4-, 5-Imidazol, 2-, 3-Thiophen, 2-, 3-Selenophen, 2- bzw. 3-Furan, 2-(1,3,4-Oxadiazol), Indol oder Carbazol entspricht.

20. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, durch Umsetzung der Verbindungen (31) bis (60), gemäß Anspruch 10, mit Metallalkoholaten der Formel (61), mit Metallketoketonaten der Formel (62), Metallhalogeniden -carboxylaten, -nitraten, -sulfaten der Formel (63) oder Metallalkyl- bzw. -arylverbindungen der Formel (64),



Verbindungen (61)

Verbindungen (62)

Verbindungen (63)

Verbindungen (64)

wobei die Symbole M und R<sup>1</sup> die in Anspruch 7 genannte Bedeutung haben, und das Symbol A = F, Cl, Br, I, Formiat, Acetat, Propionat, Benzoat, Nitrat, Sulfat, und L' ein einzähniger Ligand und n = 1, 2, 3 ist.

5 21. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und 11 bis 19 dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels <sup>1</sup>H-NMR und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

10 22. Konjugierte, teilkonjugierte und/oder nicht konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Struktur (1) bzw. der Formel (1) bis (30) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und 11 bis 19.

15 23. Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das in Anspruch 7 definierte R eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten und/oder nicht konjugierten Polymer oder Dendrimer darstellt.

20 24. Polymere gemäß Anspruch 22 und / oder 23 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-dihydrophenanthrene, Poly-carbazole, Polythiophene, Polyketone, Polyvinylcarbazole oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

25 25. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung, ein Polymer, ein Copolymer oder ein Dendrimer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 und 11 bis 19 und 22 bis 24.

30 26. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organische Leuchtdiode (OLEDs), eine Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), einen Organischen Feld-Effekt-Transistor (OFETs), einen Organischen Dünnschichttransistor (OTFTs), eine Organische Solarzelle (O-SCs) oder auch eine Organische Laserdiode (O-Laser) handelt.



## Metallkomplexe

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige Metallkomplexe. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar.
- 0 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch die Struktur 1 und die Formeln (1) bis (60) beschrieben.

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/011890

International filing date: 21 October 2004 (21.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 50 722.1  
Filing date: 30 October 2003 (30.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 16 February 2005 (16.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse